F 1812
R

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVIII (XXII)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE

1972

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVIII (XXII)

Fasc. 1–2

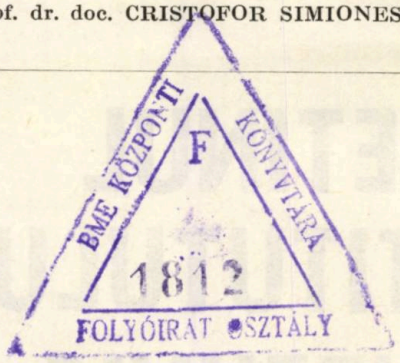
SECŢIA II CHIMIE

1972

1989

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)



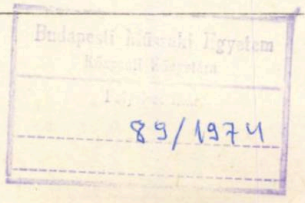
COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. ing. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1—2 1972

Secţia II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

TIBERIU GOLGOŢIU, I. ROŞCA şi VALERIU PETRACOVSCHI, Consideraţii asupra obţinerii polimerilor cu legături —S—S— în catena principală (germ., rez. rom.) 1

G. COSTEANU, CORNELIA MATEESCU şi ORTANSA LANDAUER, Asupra variaţiei funcţiilor termodinamice de activare a hidrolizei alcaline a acetatului, propionatului şi butiratului de *n*-butil în solvenţii micşti (franc. rez. rom.) 7

IANCU HÎNCU şi TIBERIU GOLGOŢIU, Contribuţii la studiul reacţiilor în fază solidă a sistemelor $ZnS-NH_4NO_3$ şi $ZnS + NH_4NO_3-NaCl$ (II) (rom., rez. engl.) 15

MARIA APOSTOLESCU, Studiul sistemului Fe III—citrat trisodic (rom., rez. engl.) 25

RADU VASILIU şi GEORGETA JUNCU, Influenţa geometriei contactutului amalgam—grafit asupra vitezei de descompunere a amalgamului de sodiu (rom., rez. franc.) 31

ST. IVĂŞCAN, OVIDIU GEORGESCU, şi CALIOPI KISS, Efectul coroziv al unor acizi organici proveniţi din industria petrochimică (rom., rez. germ.) 37

RADU Z. TUDOSE şi ECATERINA MERICĂ, Modele mixte pentru reacţii necatalitice solid—gaz (franc., rez. rom.) 43

C. CALISTRU, I. CURIEVICI şi CORNELIA LEONTE, Obţinerea concomitentă a sulfatului de sodiu şi a clorurii de amoniu (II) (rom., rez. franc.) 59

C. CALISTRU, I. GRIGORIU şi ILIE SIMINICEANU, Studiul hidrodinamicii stratului fluidizat în condiţiile fluidizării concentratului de molibdenit (rom., rez. franc.) 65

Pag.

TEODOR SĂVEANU, I. IBĂNESCU și Al. STANCU, Asupra cineticii uscării talcului (rom., rez. germ.) 73

GH. BOTEZ, AL. SAUCIUC, LUMINIȚA BOTEZ-JERCA, MARGARETA JALUBA și SABIN IONESCU, Peniciline de semisinteză cu grupări bis oxiacetice în nucleul fenilic din moleculă (rom., rez. franc.) . . . 81

H. W. UNTERMAN și AL. DUCA, Metodă bromometrică de determinare a griseofulvinei în mediu neapos (engl., rez. rom.) 87

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMĂNIȚĂ, ANCA ANDREI și IANOȘ MIKLE, Sinteza a noi derivați de 2-amino-1,3,4-tiadiazol (franc., rez. rom.) 95

DOREL FELDMAN și M. RUSU, Studiul compatibilității policlorurii de vinil cu alți polimeri. III. Amestecuri de policlorură de vinil cu copolimer butadien-α-metilstirenic (engl., rez. rom.) 105

MIȘILIM GRINDEA și DINU MARIN, Unele observații cu privire la modificările ce intervin la vopsirea unei fibre poliacrilonitrilice cu albastru de metilen (rom., rez. germ.) 115

GH. CONSTANTINESCU, Studii spectrofotometrice ale reacțiilor de culoare dintre coloranți bazici și metale. I. Reacția dintre Astrazonblau 5GL și Fe(III) (rom., rez. franc.) 121

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secţia II
CHIMIE

D. K. 54–92

BETRACHTUNGEN ÜBER DIE ERLANGUNG VON POLYMEREN MIT —S—S— BINDUNGEN IN DER HAUPTKETTE (I)*)

VON

TIBERIU GOLGOŢIU, I. ROŞCA und VALERIU PETRACOVSCHI

1. Vorwort

Die Untersuchungen im Bereich der Polymeren mit —S—S— Bindungen in der Hauptkette haben sich durch derer Verwendung auf verschiedene Gebiete in der letzten Zeit sehr erweitert.

Man kann diese Polymere durch zahlreiche Methoden erhalten mit Verwendung einer Mannigfaltigkeit von Monomeren die mit aus —S—S— zusammengesetzten Verbindungen reaktionfähig sind [1]...[4].

Eine von diesen Methoden für die Erhaltung der Polymere mit —S—S— Bindungen in der Hauptkette, ist die Polykondensation einiger dihalogenierten organischen Verbindungen mit alkalischen Polysulfiden. Diese Polymere werden in Abhängigkeit von den auferlegten Bedingungen, als feste, flüssige und viskose Erzeugnisse erhalten.

Grundsätzlich verlauft die Polykondensation durch Herstellung eines überunitären molaren Verhältnisses, alkalischer Polysulfid/organischer Dihalogenid, nach folgender Reaktion:

$$(1) \qquad n\mathrm{Cl-R-Cl} + n\mathrm{NaS}_x \rightarrow (-\mathrm{R-S}_x-)_n + 2n\mathrm{N\,Cl}_2.$$

Um die flüssigen Produkte zu erhalten, nimmt man die Spaltung der festen Polymere vor, was nach folgender Hauptreaktion geschiet:

$$(2) \qquad \mathrm{R-S-S-R} + \mathrm{NaSH} + \mathrm{Na_2SO_3} \rightarrow \mathrm{R-S-Na} + \mathrm{R-SH} + \mathrm{Na_2S_2O_3}\,.$$

Über diese Hauptreaktionen und die Nebenreaktionen die bei der Erlangung der polysulfidischen Polymere stattfinden, sind in der Fachliteratur zahlreiche Studien erschienen [4], [5]. Trotzdem bleibt eine Reihe von Aspekten, die mit dem Reaktionsmechanismus, der Korrelation zwischen Gefüge und Eigenschaften verbunden sind, noch ungeklärt.

---

*) Mittgeteilt an der wissenschaftlichen Tagung der Universität „Al. I. Cuza", Jassy, 26. — 30. Oktober 1970.

2. Experimenteller Teil

Durch Verwendung der gut bekannten Methode der Polykondensation in Emulsion, erhaltet man aus Natriumpolysulfid und Dichloräthan oder Dibromäthan, feste und viskose polysulfidische Polymere. Ein Teil dieser Polymere sind schon aus der Fachliteratur bekannt [4] ... [9]. Zu diesem Zweck wurde in einem mit mechanischen und kühlenden Rührwerk versehenem Ballon, eine wässerige Lösung von Natriumpolysulfid und Dichloräthan oder Dibromäthan, in gleichem oder etwas grösser als eine (1,06) molekularen Verhältnis eingeführt.

Die Anfangskonzentrazionen des Natriumpolysulfides waren 0,01, 0,1, 1*M*/l und der mittlere Kondensationsgrad des Sulfides, von 2,66, 3,96 und 4,50. Auf dieser Weise wurden mehrere Mischungsserien der Reaktanten erhalten, die unter Rühren im Thermostat gehalten wurden : jede einzelne unter konstante Temperaturen von 50°, 60°, 70°, 80°C, 1...3 Stunden, im Falle man Dichloräthan verwendete ; bei Verwenden von Dibromäthan bei 80°, 90° und 98°C Temperatur, 2...5 Stunden. Unter diese Bedingungen gewinnt man feste Polymere, als weisser Pulver oder als elastische Zusammensetzungen von gelblicher Farbe.

Die Erlangung von Polymeren mit gute elastischen Eigenschaften ist sowohl durch dem Schwefelgehalt als auch durch derer molekularen Masse bestimmt. So wurden Elastomere, mit gute Eigenschaften, bei einem Schwefelgehalt von 75 ... 85% erhalten, das heisst für einem Äthilradikal vier oder fünf Schwefelatome. Dies wird erlangt durch Verwendung von Dichloräthan, oder hauptsächlich von Dibromäthan und von wässerigen Lösungen des Natriumpolysulfides mit einem hohen Schwefelgehalt (Na_2S_{3-5}).

Bei Verwendung von kleinen Natriumpolysulfid - Konzentrationen bei niederigen Reaktionstemperaturen (bis 60°C), vollzieht sich die Polykondensation schwieriger.

Die Verwendung von Dibromäthan ermöglicht die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Erlangung sehr elastischer Polymere.

Die Temperatur der Umgebung in welcher die Reaktion stattfindet, muss in diesem Falle höher erhalten werden als unter den Verwendungsbedingungen des Dichloräthans.

Wenn man Natriumpolysulfidlösungen mit kleinem Kondensationsgrad des Schwefels in starkalkalischen Lösungen verwendet, erhält man feste Polymere (weisser Pulver), welche 65,5% Schwefel enthalten.

Sämtliche unter obrigen Bedingungen erhaltene Polymere, sind in organischen Lösungsmittel schwerlöslich. Mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und der Erhitzung ausgesetzt, gehen diese Polymere in eine viskose oder flüssige Masse über.

Gleich wie sie erhalten wurden, enthalten die wässerigen Natriumpolysulfidlösungen eine grosse Mannigfaltigkeit von Ionen : S^{2-}, S_2^{2-}, S_3^{2-}, S_4^{2-}, S_5^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, OH^-, H^+, Na^+. Das Verhältnis innerhalb dieser Ionen ist von der Methode und den konkretten Synthesen verhältnissen des Natriumpolysulfides abhängig.

Man kann voraussetzen dass alle diese Aniionen and der Polykondensationsreaktion mit Dichloräthan oder Dibromäthan teilnehmen können. Aus diesem Grunde ist es sehr wichtig ihren Beteiligungsgrad an der Bildung von polysulfidischen Polymeren, und in welchem Masse sich ihre Anwesenheit wiederspiegelt zu beurteilen. Ebenfalls ist auch die Feststellung der Polymer-Endgruppen vom Interesse.

In den Absorptionsspektren in Infrarot (IR) und Kernrezonanz (KR), wurde das Vorhandensein der den $S_2O_3^{2-}$- und S^{2-}-Gruppen entsprechende Bande nicht indentifiziert.

Was die Endgruppen anbetrifft, da sich die Reaktion in einem Natriumpolysulfid-Uberschuss vollzieht sie aus $-S_xNa$ zusammengesetzt sein.

Trotzdem zeigten die ausgeführten Feststellungen, dass die Endgruppen OH und Cl sind. Die kleine im Polymer enthaltene Chlor- und Brommenge, wurde als AgCl oder AgBr determiniert und OH-Gruppen durch Absorptionsspektren in IR, die bei 3 425, 1 350 und 1 625 cm^{-1} an einem „Unicam"-Typ Gerät registrierte Absorptionsbande geben.

Der kleine Prozentsatz an OH - Gruppen in den Polymeren, kann durch die alkaliche Hydrolyse der Chlor- oder Brommatome an den Kettenenden erklärt werden.

Das Vorhandensein der kleinen Chlormengen in der Zusammensetzung des unter den Bedingungen eines Natriumpolysulfid - Vorschusses erhalten Polymers, erklärt sich dadurch dass der Natriumpolysulfid mit den $-S_x$ $x = 3$)- Gruppen reaktioniert, indem sie von diesen einen oder mehrere Schwefel Atome nimmt und in Polysulfid übergeht. Das verursacht die Verminderung der Natriummonosulfid - Konzentration, obwohl es zu dem eigentlichem Polykondensationsprozess nicht beteiligt ist (wie angedeutet, sind im Polymer die C—S—C— Bindungen nicht identifiziert worden).

Unter diesen Bedingungen, heisst es dass während des Polysulfid- und Monosulfidmenge erhöhen. Daraus folgt, dass während der Polykondensation, wird die molare Konzentration der Polysulfidlösung mehr abnehmen, als wenn man nur die Grundreaktion :

$$(3) \qquad n\mathrm{Na_2S_x} + n\mathrm{Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl} \rightarrow (\mathrm{CH_2{-}CH_2{-}S_x{-}})_n + 2n\mathrm{NaCl}$$

berücksichtigen würde.

Dies eben trägt zur Inversion, im Laufe der Reaktion des molaren Verhältnisses Polysulfid : Dihalogenäthan bei also wobei der Dichloräthan oder Dibromäthan im Überschuss bleiben und dadurch erklärt sich das Vorhandensein der Chloratome an den Kettenenden.

Diese Schlussfolgerungen wurden versuchsweise durch Bestimmung der molaren Menge und Konzentrierung des Polysulfides, während der Polykondensationsreaktion geprüft.

Wenn man den erlangten Polymer weiter mit noch einem Natriumpolysulfid-Überschuss behandelt, tritt praktich das Verschwinden der OH - und Cl - Endgruppen völlig ein. Die unter derart Bedingungen erhaltenen Polymerenspektren in IR und KR, enthalten nicht die diesen Gruppen

Tabelle 1

Schwankung des Reaktantenverbrauches während der Polykondensation des Dichloräthans mit Natriumpolisulfid mit einer Anfangskonzentration von 0,1 M/l bei 70°C Temperatur

Zeit, [Min.]	0	20	30	40	50	60
Na_2S_x, [mol. 10^{-2}]	1,06	0,82	0,56	0,31	0,15	0,10
$C_2H_4Cl_2$ zu reaktionieren, [mol.10^{-2}]	1,00	0,86	0,60	0,33	0,16	0,11
$m = \frac{Na_2S_x}{C_2H_4Cl_2}$	1,06	0,95	0,93	0,94	0,94	0,91

entsprechende Bande. Auch die chemische Analyse zeigt nicht die Anwesenheit des Chlores in den mit einem Natriumpolysulfid-Überschuss nachbehandelten Polymeren an. Es ist deutlich zu sehen dass nur die Fortsetzung der Polykondensation kann die Verschwindung des Chloratomes aus dem Polymer rechtfertigen.

Man schätzt dass die Erklärung des Verschwindens der OH-Endgruppen aus dem Polymer indentisch ist mit jener die Bertozzi [4] für einige gleichartige Polymere gibt. Sie besteht in der Annahme einiger Reaktionen, die zum Schluss die Vergrösserung der Molekularmasse auf Kosten der Kondensation der OH-Gruppen herbeiführen würde.

Von grosser Bedeutung ist die Tatsache dass bei Nachbehandlung mit einem Natriumsulfid- und Polysulfidüberschuss, vermindert der erlangte Polymer seinen Schwefelgehalt. Das heisst dass die zugegebene Polysulfidlösung extrahiert eine in den Anfangspolymer vorhandene Schwefelmenge.

Da der Polymer keine monosulfidische Bindungen enthaltet, folgt daraus dass das Extrahieren der Schwefelatome lediglich aus den $-S_x$-Gruppen der Hauptkette gemacht wird.

Dadurch folgert man dass die Zugabe eines Natriumpolysulfid-Überschusses, die Homogenität des Kondensationsgrades des Schwefels in den S_x-Gruppen des Polymers herbeiführt. Dies erfolgt durch den Sulfidübergang in Polysulfid, gemäss der Reaktion:

$$(4) \quad RS_xR + Na_2S \rightarrow RS_{x-1}R + Na_2S_2, \quad RS_{x-1}R + Na_2S \rightarrow RS_{x-2}R + Na_2S_2.$$

Wenn man den festen Polymer mit wässeriger Lösung von Na_2SO_3 bei über 60°C Temperatur behandelt, bemerkt man eine Verminderung des Schwefelgehaltes im Polymer und die gleichzeitige Bildung von $Na_2S_2O_3$

Die Gesamtreaktion der Schwefelextraktion aus dem festem Polymer durch Natriumsulfid ist durch folgende Verhältnisse gegeben :

$$(5)\quad \begin{aligned} R-S-S-S-S-R + Na_2SO_3 &\rightarrow R-S-S-S-R + Na_2S_2O_3, \\ R-S-S-S-R + Na_2SO_3 &\rightarrow R-S-S-R + Na_2S_2O_3 . \end{aligned}$$

Es ist selbstverständlich dass man dadurch den Schwefelgehalt des Polymeres, bei seiner Nachbehandlung mit einer bestimten Menge von Natriumsulfit voraussehen kann. Da der feste Polymer auch nach Behandlung mit Natriumsulfid oder Natriumsulfit keine monosulfidische Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthält, folgt daraus dass die Schwefelatome aus dem Polymer extrahiert werden, nur im Falle sie nicht unmittelbar mit den Kohlenstoffatomen gebunden sind. Das heisst kann die Entschwefelung Na_2S oder Na_2SO_3, nur für Gruppen die mehr als drei einandergebundene Schwefelatome enthalten vorgenommen werden. Durch Nachbehandlung bei Na_2S- oder Na_2SO_3-Überschuss bekommt der aus Dichlor oder Dibromäthan erhaltene polysulfidische Polymer, einen 70%-igen Schwefelgehalt, was für einen Äthilradikal zwei Schwefelatome ausmachen würde :

$$-CH_2-CH_2-S-S-$$

Tabelle 2

Schwefelgehalt der Lösung bei Nachbehandlung des Polymeres mit Natriumsulfid und Natriumpolysulfid

Schwefelgehalt g	Schwefel in Na_2S	Schwefel in Na_2S_x	Schwefel sämtlich
Anfang	7,20	10,31	17,51
Ende	5,72	16,34	22,06

Der Schwefelgehalt im Polymer hängt von jenen des Polysulfides der mit Dichlor- oder Dibromäthan reaktioniert, und von der Schwefelmenge womit der Anfangspolymer nachbehandelt wird, ab.

Auf dieser Weise erhält man von einem anfänglich 70% Schwefel enthaltendem Polymer, durch Nachbehandlung mit Schwefel in wässeriger Lösung von Natriumpolysulfid bei über 70°C Temperatur, eine neue feste Verbindung mit einem 85%-igen Schwefelgehalt.

Folglich können die aus Dichlor- oder Dibromäthan erhaltene polysulfidische Polymere, variable Schwefelmengen die durch die Schwefelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen realisiert wurden, enthalten.

Der Schwefelgehalt im Polymer kann auch nach Vollendung des Polykondesationsprozesses modifiziert werden.

3. Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten polysulfidische Polymere, können als Elastomere oder als Stoffe die eine stark weisse Farbe den Bedeckungsmischungen, in Abhängigkeit von ihrem Schwefelgehalt einprägen. Diese Polymere können auch als Isolatore verwendet werden.

Eingegangen am 1. Oktober 1971

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für anorganische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Korşak V.V., *Progrese în chimia polimerilor*, (aus russisch übersetzt). Ed. Şt., Buc., 1969.
2. Gimblet R.G.T., *Inorganic Polymer Chemistry*. Ed. Butterworts, London, 1963.
3. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Ed. II, Vol. **16**, London, 1968.
4. Bertozzi E.R., Rubber Review, **41**, 114 (1968).
5. Sigwaet P., Chimie et Industrie, **9**, 909 (1966).
6. Delepine M., C.r. Ac. Sci., Paris, **171**, 36 (1920).
7. Delepine M., Bull. Soc. Chim. France, **4**, *27*, 740 (1920).
8. Boileau S., Sigwaet P., C.r. Ac. Sci., Paris, **252**, 882 (1961).
9. Boileau S., Coste J., Reynal J.M., Sigwaet P., C.r. Ac. Sci., Paris, **254**, 2774 (1962).

CONSIDERAŢII ASUPRA OBŢINERII POLIMERILOR CU LEGĂTURI —S—S— ÎN CATENA PRINCIPALĂ

(Rezumat)

S-au studiat polimerii polisulfidici obţinuţi prin policondensarea în emulsie din polisulfură de sodiu şi dicloretan sau dibrometan.

S-au determinat condiţiile de obţinere a polimerilor polisulfidici cu un anumit conţinut în sulf. Se explică mecanismul de reacţie în obţinerea polimerilor cu conţinut diferit în sulf.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D.542.938 ; 661.8...71 4

SUR LA VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'ACTIVATION DE L'HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACÉTATE, DU PROPIONATE ET DU BUTYRATE DE *N*-BUTYLE DANS LES SOLVANTS MIXTES

PAR

G. COSTEANU, CORNELIA MATEESCU et ORTANSA LANDAUER

1. Introduction

On sait que le solvant joue un rôle important dans la cinétique des réactions en solution. Pour mieux comprendre l'influence des propriétés du solvant exercée sur la vitesse de réaction nous avons utilisé des solvants mixtes dont on peut varier la composition et par la même ces propriétés physiques [1] ... [6].

Dans les travaux antérieurs [6] ... [9] nous avons déjà étudié la cinétique de l'hydrolyse alcaline de l'acétate, du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans les solvants mixtes : eau—dioxanne, eau— acétone et eau—tetrahydrofurane (THF).

En poursuivant nos recherches, nous allons étudier l'influence du solvant mixte sur les fonctions thermodynamiques d'activation [10], [11] des réactions mentionnées ci-dessus.

Les valeurs de ces paramètres, en fonction de la concentration du solvant mixte, exprimée en fraction molaire du constituant organique, sont réunies dans les tableaux 1 ... 9.

Toutefois on a représenté graphiquement la variation des paramètres thermodymamiques d'activation en fonction de la composition du solvant mixte (fig. 1 ... 3).

Si l'on analyse les courbes de la fig. 1 on remarque, en considérant la réaction de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de *n*-butyle dans les trois solvants mixtes, que l'enthalpie d'activation (ΔH^*) présente un minimum à la concentration $X_{\text{acétone}} \approx 0{,}10$, $X_{\text{dioxane}} \approx 0{,}15$, et $X_{\text{THF}} \approx 0{,}20$. Aux mêmes concentrations l'entropie d'activation ($-T\Delta S^*$) présente un maximum.

Les courbes de ΔH^* en fonction de X se présentent comme l'image dans le miroir des courbes $-T\Delta S^*$ en fonction de X.

Tableau 1

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de n-butyle dans l'eau — dioxanne

X_{dioxanne}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,038	— 39,40	8,148	19,889
0,070	— 41,96	7,418	19,922
0,108	— 42,47	7,308	19,958
0,155	— 41,46	7,645	20,000
0,214	— 38,48	8,789	20,256
0,279	— 35,19	9,933	20,420
0,397	— 34,55	10,162	20,458

Tableau 2

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de n-butyle dans l'eau — acétone

$X_{\text{acétone}}$	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,041	— 35,14	9,246	19,899
0,056	— 37,48	8,606	19,968
0,091	— 38,90	8,308	20,101
0,132	— 36,84	9,086	20,254
0,182	— 35,09	9,750	20,387
0,244	— 31,16	11,054	20,500
0,325	— 32,67	12,106	22,010
0,374	— 25,17	13,113	20,744

Tableau 3

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de n-butyle dans l'eau — tetrahydrofurane

X_{THF}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,084	— 45,99	6,391	20,333
0,124	— 49,24	5,554	20,481
0,174	— 52,53	4,670	20,594
0,238	— 52,03	4,959	20,731
0,320	— 50,66	5,462	20,820
0,377	— 50,75	5,585	20,970

Tableau 4

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du propionate de n-butyle dans l'eau — dioxanne

X_{dioxanne}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,035	— 25,49	12,520	20,110
0,065	— 29,11	11,530	20,200
0,100	— 32,46	10,620	20,290
0,143	— 32,26	9,820	20,330
0,198	— 36,44	9,590	20,450
0,269	— 32,88	10,760	20,550
0,376	— 32,88	10,830	20,620

Tableau 5

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du propionate de n-butyle dans l'eau — acétone

$X_{\text{acétone}}$	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,056	— 20,55	14,045	20,275
0,091	— 36,10	9,455	20,399
0,132	— 38,53	8,835	20,515
0,182	— 39,49	9,455	21,426
0,244	— 33,59	10,595	20,778
0,325	— 29,69	11,946	20,946
0,374	— 27,50	12,678	21,015

Tableau 6

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du propionate de n-butyle dans l'eau — tétrahydrofurane

X_{THF}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,084	— 36,75	9,763	20,904
0,124	— 40,54	8,789	21,079
0,174	— 44,39	7,873	21,329
0,238	— 38,07	10,006	21,547
0,320	— 35,56	10,907	21,687
0,377	— 35,05	11,122	21,747

Tableau 7

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du butyrate de n-butyle dans l'eau — dioxanne

X_{dioxanne}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,119	— 32,08	10,960	20,520
0,143	— 35,24	10,050	20,550
0,198	— 37,27	9,510	20,610
0,269	— 38,15	9,380	20,750
0,376	— 38,08	10,390	20,840

Tableau 8

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du butyrate de n-butyle dans l'eau — acétone

$X_{\text{acétone}}$	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,091	— 24,57	13,364	20,812
0,132	— 26,59	12,797	20,858
0,182	— 27,59	12,679	21,043
0,244	— 24,07	13,914	21,211
0,325	— 21,87	14,829	21,451
0,374	— 21,28	15,104	21,555

Tableau 9

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du butyrate de n-butyle dans l'eau — tétrahydrofurane

X_{THF}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal/mole	ΔG^* kcal/mole
0,084	— 47,27	6,881	21,211
0,124	— 49,24	6,455	21,382
0,174	— 50,47	6,180	21,480
0,238	— 47,36	7,260	21,214
0,320	— 46,03	7,919	21,872
0,377	— 44,98	8,344	21,980

Les courbes de l'enthalpie libre d'activation (ΔG^*) en fonction de X ont une allure croissante. On remarque que les enthalpies libres d'activation expriment la résultante des termes enthalpiques et entropiques partiellement compensés. Les valeurs de l'enthalpie libre d'activation de l'acétate de n-butyle dans les trois solvants mixtes se succèdent dans l'ordre suivant :

$$\Delta G^*_{\text{eau-THF}} > \Delta G^*_{\text{eau-acétone}} > \Delta G^*_{\text{eau-dioxanne}} .$$

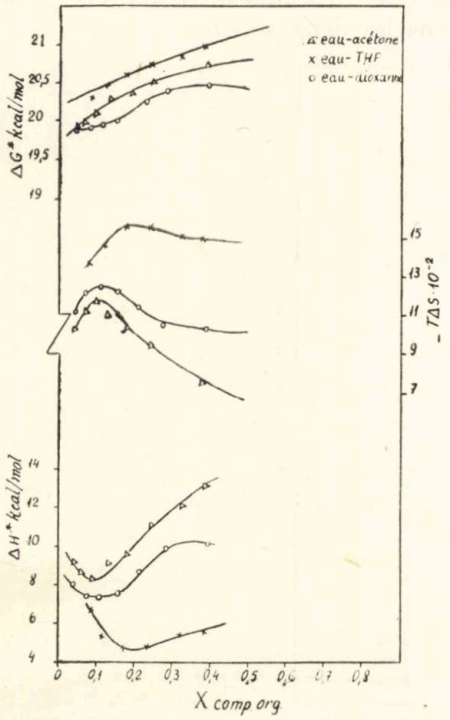


Fig. 1. — **Variation de ΔH^*, $-T\Delta S^*$ et ΔG^* en fonction de $X_{\text{constituant organique}}$ de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de n-butyle.**

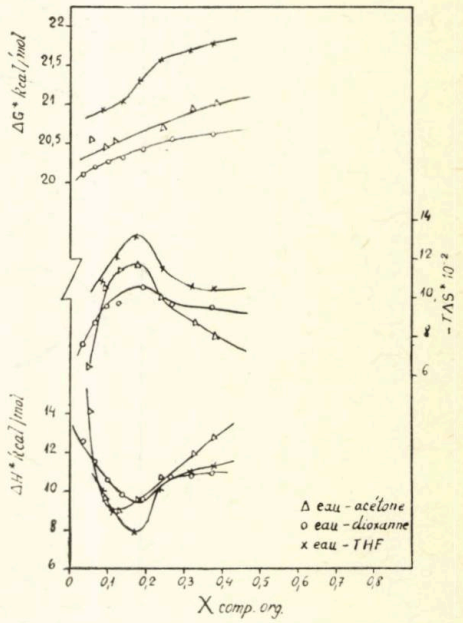


Fig. 2. — **Variation de ΔH^*, $-T\Delta S^*$ et ΔG^* en fonction de $X_{\text{constituant organique}}$ de l'hydrolyse alcaline du propionate de n-butyle.**

Les courbes qui représentent la variation des fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de n-butyl en fonction de la concentration du solvant mixte (fig. 2 et 3) ont presque la même allure que celles de l'acétate de n-butyle.

Les minimums de ΔH^* et les maximums de $-T\Delta S^*$ dans le cas du propionate de n-butyle se situent à $X_{\text{acétone}} \approx 0{,}15$, $X_{\text{dioxanne}} \approx 0{,}20$ et $X_{\text{THF}} \approx 0{,}18$ et respectivement à $X_{\text{acétone}} \approx 0{,}19$, $X_{\text{dioxanne}} \approx 0{,}25$ et $X_{\text{THF}} \approx 0{,}20$, dans le cas du butyrate de n-butyle.

L'allure des courbes de ΔG^* en fonction de X est similaire à celle de l'acétate de *n*-butyle.

On doit remarquer que la fraction molaire du constituant organique, correspondant aux valeurs extrémes de ΔH^* et $-T\Delta S$, croît de l'acétate au butyrate de *n*-butyle, dans les solvants eau—acétone et eau—dioxanne; elle est pratiquement constante dans le solvant eau—THF. On suppose que l'augmentation de la fraction molaire de l'acétate au butyrate de *n*-butyle dans l'eau—acétone et eau—dioxanne, est due à l'abaissement, dans le même ordre, de la solubilité des trois esters dans les deux solvant.

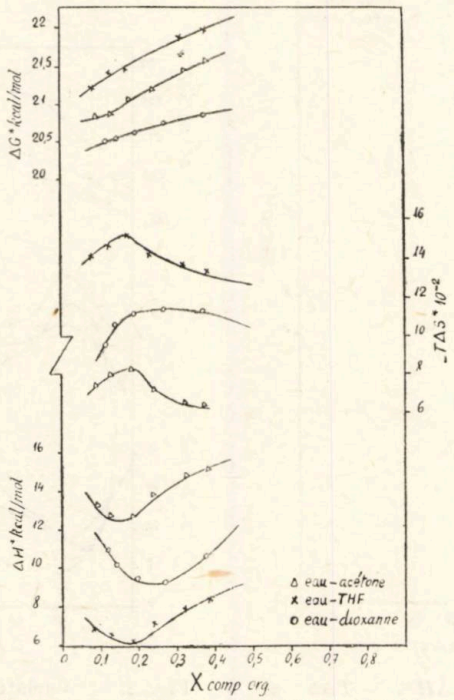


Fig. 3. — Variation de ΔH^*, $-T\Delta S^*$ et ΔG^* en fonction de $X_{\text{constituant organique}}$ de l'hydrolyse alcaline du butyrate de *n*-butyle.

Le minimum de l'enthalpie d'activation à une certaine composition du solvant mixte est attribué à une forte solvatation du complexe active de la réaction, à cette concentration [12].

Nous avons déjà remarqué, en analysant les graphiques, que le minimum de ΔH^* dans l'eau—THF se trouve pratiquement à la même concentration du solvant mixte pour les trois esters. On admet que dans le solvant eau—THF la liaison hydrogène est plus forte que dans les autres solvants.

Les résultats cinétiques obtenus par nous, suivant lesquels le terme entropique ($-T\Delta S^*$) a la valeur la plus élevée dans le solvant eau—THF, nous permettent d'admettre que la liaison hydrogène est plus forte dans ce solvant que dans les autres.

En effet, on a déjà montré par des méthodes physiques, à savoir les spectres de résonance magnétique nucléaire [13], [14], les spectres d'absorbtion dans l'infrarouge [15] et les déterminations colorimétriques [14], que la liaison hydrogène décroît dans l'ordre eau—THF, eau—acétone, eau—dioxanne.

On peut aussi admettre, d'après l'ordre des courbes de ΔG^* en fonction de X que la liaison hydrogène decroît dans l'ordre eau—THF → eau—dioxanne.

Reçue le 3 septembre 1971

Institut Polytehnique „Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucarest,
Chaire de Chimie Physique et d'Électrochimie

BIBLIOGRAPHIE

1. Charlot G., Trémillon B., *Chemical Reactions in Solvents and Melts.* Pergamon Press, 1969.
2. Amis E.S., *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms.* Acad. Press, N.Y.-London, 1966.
3. Bender M.L., Ginger R.D., Unik J.P., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1044 (1958).
4. Grunwald E., Baugman G., Konstam G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5801 (1960).
5. Roberts D.D., J. Org. Chem., **29**, 2039 (1964).
6. Costeanu G., Landauer O., Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, **15**, 27 (1970).
7. Costeanu G., Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, **19**, 1971.
8. Mateescu C. *Studiu comparativ al reacţiilor de hidroliză alcalină a acetatului, propionatului şi butiratului de n-butil în solvenţi micşti.* Thèse, Université de Bucarest, 1970.
9. Costeanu G., Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, (sous presse).
10. Winstein S., Fainberg A.H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
11. Arnett E.M. a.o., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1541 (1965).
12. Tommila E., Maltamo S., Acta Chem. Scand., **8**, 1152 (1954).
13. Takahashi F., Norman C., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1117 (1966).
14. Köhler W., Neuheiser L., Z. Chem. B (11), 425 (1968).
15. Quinvoron Cl., Néel J., C.r. Ac. Sci., Paris, **259**, 1845 (1964).

ASUPRA VARIAŢIEI FUNCŢIILOR TERMODINAMICE DE ACTIVARE A HIDROLIZEI ALCALINE A ACETATULUI, PROPIONATULUI ŞI BUTIRATULUI DE *n*-BUTIL ÎN SOLVENŢII MICŞTI

(Rezumat)

Se arată că ΔH^* în funcţie de X (fracţie molară) atinge un minim la o anumită concentraţie a solventului mixt. Acest minim corespunde unei solvatări puternice a complexului activat al reacţiei.

Pe de altă parte, în baza rezultatelor cinetice se poate admite că legătura hidrogen în solventul apă — tetrahidrofuran este mai puternică decît în ceilalţi solvenţi (apă — acetonă şi apă — dioxan).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 661.847.2; 661.525; 661.42

CONTRIBUȚII LA STUDIUL REACȚIILOR ÎN FAZĂ SOLIDĂ A SISTEMELOR ZnS – NH_4NO_3 ȘI ZnS – NH_4NO_3 – NaCl (II)*)

DE

IANCU HÎNCU și TIBERIU GOLGOȚIU

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară [1] s-au studiat reacțiile care pot avea loc între sulfurile metalelor grele (Cu, Zn, Pb) și azotatul de amoniu precum și reacțiile care se pot produce în cazul amestecului sulfură cu azotat de amoniu și clorură de sodiu. S-au determinat, cu această ocazie, entalpiile libere standard de reacție precum și ordinul de reacție X și energia de activare E [2]...[4].

În lucrarea de față se urmărește determinarea cu precizie a temperaturilor la care au loc transformările pe care le suferă amestecurile de mai sus la încălzire precum și a compușilor chimici care apar în urma acestor transformări. În acest scop s-a efectuat analiza termică diferențială (ATD) a acestor amestecuri, luînd în lucru circa 0,1 g substanță. Ca substanță de referință s-a ales Al_2O_3 calcinat la o temperatură de peste 1 250°C. Temperatura de transformare a fost înregistrată pe un potențiometru electronic Meci-Paris, utilizîndu-se termocuple Pt - Pt.Rh 10% etalonate.

2. Cinetica transformărilor chimice ale amestecurilor ZnS—NH_4NO_3 și ale amestecurilor ZnS—NH_4NO_3—NaCl

Cinetica acestor procese a fost urmărită prin ATD. Din studiul curbelor obținute pentru amestecul binar (fig. 1), se observă un pic endoterm în jurul temperaturii de 190°C și unul exoterm în jurul temperaturii de 380°C. La temperatura de 190°C are loc o degajare de fum alb cu caracter acid, în care predomină SO_2 și $(NH_4)_2SO_4$. Inflexiunea din domeniul exoterm se datorește, probabil, transformărilor pe care le suferă diferiții compuși de zinc formați.

*) Comunicată la sesiunea științifică a Universității „Al. I. Cuza", Iași, 26-31 octombrie 1970.

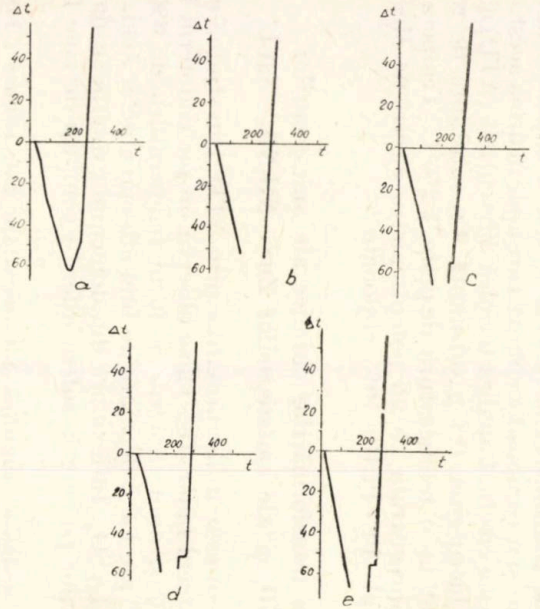


Fig. 1. — Termogramele amestecurilor ZnS — NH_4NO_3: *a* — 1 mol ZnS + 1 mol NH_4NO_3, *b* — 1 mol ZnS + 1,5 moli NH_4NO_3, *c* — 1 mol ZnS + 2 moli NH_4NO_3, *d* — 1 mol ZnS + 2,5 moli NH_4NO_3, *e* — 1 mol ZnS + 3 moli NH_4NO_3.

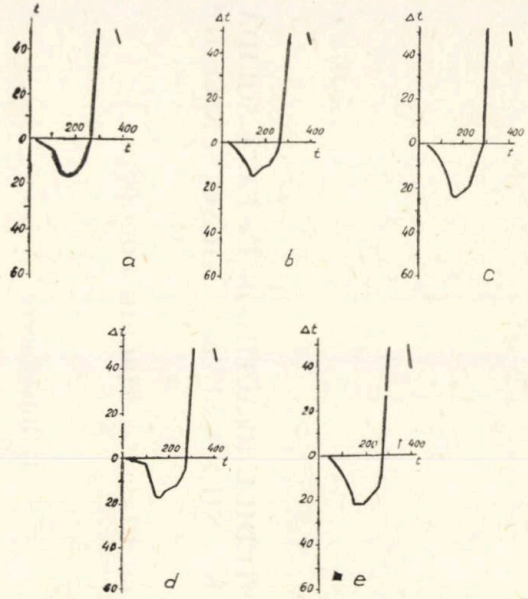


Fig. 2. — Termogramele amestecurilor ZnS — NH_4NO_3 — NaCl: *a* — 1 mol ZnS + 1 mol NH_4NO_3 + 1 mol NaCl, *b* — 1 mol ZnS + 1,5 moli NH_4NO_3 + 1,5 moli NaCl, *c* — 1 mol ZnS + 2 moli NH_4NO_3 + 2 moli NaCl, *d* — 1 mol ZnS + 2,5 moli NH_4NO_3 + 2,5 moli NaCl, *e* — 1 mol ZnS + 3 moli NH_4NO_3 + 3 moli NaCl.

Pentru amestecul ternar $ZnS—NH_4NO_3—NaCl$, termogramele arată existența unui pic endoterm în jurul temperaturii de 180°C și a unui pic exoterm în jurul temperaturii de 320°C.

În vederea studiului produșilor formați s-au luat în considerare lucrările lui Frenay, Sallée și Grodent [5], care indică o analiză pe faze a amestecului format din $ZnSO_4$, ZnO și Zn metalic. Schema propusă de aceștia a fost modificată de noi, în modul următor:

Substanță de analizat → apă caldă (solubile) → 60 g acid ricinoleic + 10 ml CH_3OH (ZnO) → H_2O_2 30% (ZnS) → CS_2 (S) → reziduu (Zn metalic).

Rezultatele analizelor sînt date în tabelele 1 și 2 pentru amestecurile binare $ZnS — NH_4NO_3$ și în tabelele 3 și 4 pentru amestecurile ternare $ZnS — NH_4NO_3 — NaCl$.

Pe baza datelor din tabelele de mai sus s-au construit grafice care indică cinetica formării diverșilor compuși.

În fig. 3 este redat grafic procesul de formare a sărurilor solubile de zinc, atît pentru amestecul binar cît și pentru cel ternar. Din studiul acestui grafic se observă că cea mai mare cantitate de Zn în solubile se obține în cazul amestecului ternar 1 : 3 : 3 și la temperatura de 320°C, cînd valoarea atinsă este de 54,08%. În cazul amestecului binar, valoarea maximă atinsă este la 380°C și pentru raportul molar de 1 : 3, fiind de 36,08%.

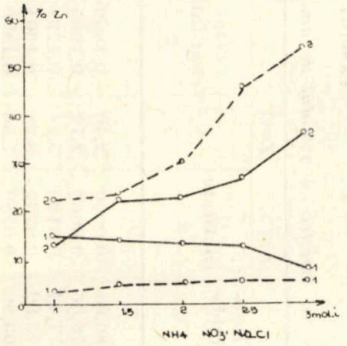


Fig. 3. — Variația procentuală a conținutului de Zn din solubile, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu; —amestec binar: *1* — la 190°C, *2* — la 380°C; - - - amestec ternar: *1* — la 160°C, *2* — la 320°C.

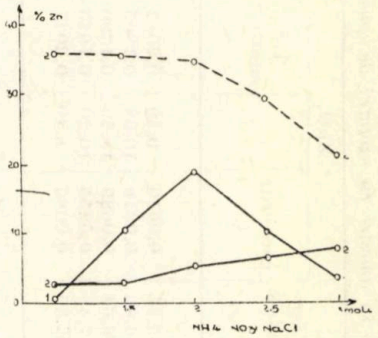


Fig. 4. — Variația procentuală a conținutului de Zn din ZnO, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu; — amestec binar: *1* — la 190°C, *2* — la 380°C; - - - amestec ternar: *1* — la 160°C, *2* — la 320°C.

În ceea ce privește cinetica formării ZnO, aceasta este reprezentată în fig. 4. Oxidul de zinc nu se formează deloc în cazul amestecului ternar încălzit la 180°C iar cantitatea cea mai mare se formează în cazul amestecului ternar încălzit la 320°C și în proporția molară de 1 :1 :1. În acest caz s-a ajuns la o valoare, exprimată în Zn, de 35,56%.

MUZEUL 1848

Tabelul 1

Transformările sulfurii de zinc în amestec cu azotatul de amoniu la 190°C (valorile sînt exprimate în zinc metalic)

Nr. probă	ZnS moli	NH_4NO_3 moli	Solubile $ZnSO_4$ %	Insolubile %	ZnO_4			%	ZnS				Zn metalic	
					cantitate g	%	Total cantitate g		ca $ZnSO_4$		ca S		cantitate g	%
									cantitate g	%	cantitate g	%		
1	1	1	14,56	85,44	0,0010	0,40	0,2012	80,84	0,1796	71,84	0,0225	9,00	0,0105	4,20
2	1,5	1,5	14,00	86,00	0,0319	10,08	0,1805	72,20	0,1571	62,84	0,0234	9,36	0,0093	3,72
3	1	2	13,36	86,64	0,0689	18,56	0,1390	63,60	0,1266	55,64	0,0124	7,96	0,0112	4,48
4	1	2,5	12,52	87,48	0,0255	10,20	0,1643	67,72	0,1546	63,87	0,0096	3,85	0,0239	9,56
5	1	3	7,64	92,36	0,0085	3,40	0,2047	81,80	0,1987	79,48	0,0060	2,40	0,0177	7,08

Tabelul 2

Transformările sulfurii de zinc în amestec cu azotatul de amoniu la 380°C (valorile sînt exprimate în zinc metalic)

Nr. probă	ZnS moli	NH_4NO_3 moli	Solubile $ZnSO_4$ %	Insolubile %	ZnO			%	ZnS				Zn metalic	
					cantitate g	%	Total cantitate g		ca $ZnSO_4$		ca S		cantitate g	%
									cantitate g	%	cantitate g	%		
1	1	1	13,96	86,04	0,0060	2,40	0,1809	78,36	0,1785	71,40	0,0024	6,96	0,0282	5,28
2	1	1,5	21,64	78,36	0,0068	2,72	0,1685	69,70	0,1673	61,92	0,0012	7,48	0,0206	6,24
3	1	2	22,56	77,44	0,0126	5,04	0,1724	68,96	0,1347	53,88	0,0377	15,08	0,0086	3,44
4	1	2,5	26,68	73,32	0,0232	6,28	0,1601	64,04	0,1258	50,32	0,0343	13,72	0,0080	3,00
5	1	3	36,08	63,92	0,0189	7,56	0,1409	56,38	0,1206	48,24	0,0203	8,12	—	—

Tabelul 3

Transformările sulfurii de zinc în amestec cu azotat de amoniu și clorură de sodiu la 160°C
(valorile sînt exprimate în zinc metalic)

Nr. probă	ZnS moli	NH_4NO_3 moli	NaCl moli	Solubile $ZnSO_4$ %	Insolubile %	ZnO			%	ZnS				Zn metalic	
						cantitate g	%	Total cantitate g		ca $ZnSO_4$		ca S		cantitate g	%
										cantitate g	%	cantitate g	%		
1	1	1	1	7,60	76,40	urme	—	0,2357	94,28	0,2357	94,28	—	—	0,0048	1,92
2	1	1,5	1,5	4,28	95,72	urme	—	0,2350	94,00	0,2273	94,00	—	—	0,0043	1,72
3	1	2	2	5,08	94,92	urme	—	0,2300	92,00	0,2300	92,00	—	—	0,0073	2,92
4	1	2,5	2,5	5,48	94,53	urme	—	0,2144	89,84	0,3100	89,84	—	—	0,0117	4,68
5	1	3	3	5,16	94,84	urme	—	0,2371	94,84	0,2371	94,84	—	—	—	—

Tabelul 4

Transformările sulfurii de zinc în amestec cu azotat de amoniu și clorură de sodiu la 320°C
(valorile sînt exprimate în zinc metalic)

Nr. probă	ZnS moli	NH_4NO_3 moli	NaCl moli	Solubile $ZnSO_4$ %	Insolubile %	ZnO			%	ZnS				Zn metalic	
						cantitate g	%	Total cantitate g		ca $ZnSO_4$		ca S		cantitate g	%
										cantitate g	%	cantitate g	%		
1	1	1	1	21,76	78,24	0,0889	35,56	0,1001	40,04	0,0956	38,24	0,0045	1,80	0,0066	2,64
2	1	1,5	1,5	23,08	76,92	0,0501	35,04	0,1071	38,84	0,1035	37,40	0,0036	1,44	0,0101	3,04
3	1	2	2	30,08	69,92	0,0604	34,20	0,1143	35,72	0,1132	34,88	0,0021	0,84	urme	—
4	1	2,5	2,5	45,72	54,28	0,0725	29,00	0,0632	25,28	0,0602	24,08	0,0030	1,20	urme	—
5	1	3	3	54,08	45,92	0,0528	21,12	0,0477	19,08	0,0447	17,88	0,0030	1,20	urme	—

În fig. 5 este redată cinetica formării Zn metalic. Valoarea maximă a acestui produs este de 9,56%, atinsă în cazul amestecului binar 1 :2,5, la 380°C. Zn metalic nu se mai formează deloc în cazul amestecului ternar încălzit la 320°C și pentru proporția molară de 1 :2 :2.

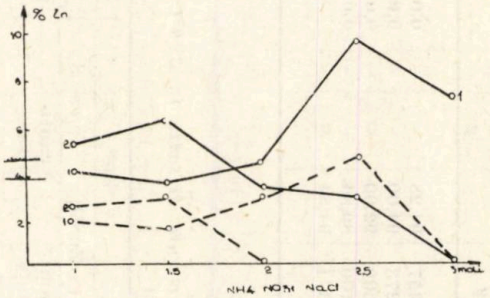


Fig. 5. — Variația procentuală a conținutului de Zn ca Zn metalic, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu; — amestec binar: *1* — la 190°C, *2* — la 380°C; --- amestec ternar: *1* — la 160°C, *2* — la 320°C.

3. Analiza röntgenografică

Cercetările chimice au dovedit că sulfura de zinc, în urma transformărilor la care a fost supusă, se transformă într-o serie de componenți, după cum s-a văzut în rezultatele consemnate în tabelele 1 ... 4.

Pentru confirmarea rezultatelor chimice obținute, au fost înregistrate diagrame de difracție la un aparat de raze X TUR-60-M, cu anticatod de cupru, filtru de nichel, utilizîndu-se radiația K_α a cuprului. Parametrii aparatului au fost de 10 mA, 40 kV, cu timp de expunere 2 ore. S-a folosit metoda Debye-Scherer.

S-au executat röntgenograme ale amestecurilor: $ZnS-NH_4NO_3$ (1 :3) și $ZnS-NH_4NO_3-NaCl$ (1 :3 :3), care au fost arse pînă la cea de a doua treaptă de temperatură indicată de termogramele respective, fiind apoi supuse analizelor amintite mai sus.

Alegerea probelor a fost făcută avîndu-se în vedere faptul că aceste amestecuri au suferit gradul de transformare cel mai ridicat.

Rezultatele analizelor röntgenografice sînt redate în tabelele 5 și 6. Aceste rezultate confirmă pe cele obținute pe cale chimică.

4. Concluzii

Din cele expuse mai sus se pot trage următoarele concluzii în legătură cu cinetica transformărilor ZnS amestecată cu NH_4NO_3 sau cu HN_4NO_3 + NaCl:

1. În cazul amestecului binar ZnS + NH_4NO_3 temperaturile de reacție sînt mai ridicate decît în cazul ZnS deoarece inflexiunile pe termogramă

Tabelul 5

Rezultatele analizelor röntgenografice ale amestecului $ZnS+NH_4NO_3$

Nr. crt.	I	$\frac{d}{n}$ Å	$ZnSO_4$		$ZnSO_4 . 7\ H_2O$		ZnO		Zn		ZnS		$(NH_4)_2SO_4$	
			I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	4	4,19	1	4,25	10	4,20								
2	5	3,30	2	3,298	5	3,44								
3	8	3,101									10	3,107	10	3,12
4	7	2,992			3	2,99					1	2,973	10	3,03
5	2	2,806			3	2,75	9	2,792						
6	4	2,307	2	2,294	3	2,307			5	2,31				
7	4	2,111			5	2,08	2	2,194	10	2,092	4	2,094		
8	7	1,996	6	1,979	4	1,95								
9	10	1,908					8	1,901			10	1,902		
10	6	1,763	4	1,771	2	1,74	5	1,798			3	1,790		
11	10	1,630			4	1,63	10	1,623			9	1,624	4	1,63
12	2	1,492			3	1,495	10	1,419	5	1,476			4	1,49
13	2	1,457	6	1,457	3	1,468								
14	5	1,418					4	1,415						
15	2	1,379			2	1,385	10	1,373			1	1,359		
16	7	1,309			1	1,325	4	1,305	3	1,292				
17	7	1,250					5	1,239	4	1,235	3	1,243		
18	1	1,198							1	1,199				
19	5	1,176					3	1,182	9	1,173				
20	5	1,153					2	1,153	3	1,154				
21	5	1,127					3	1,126	6	1,128				
22	7	1,106					8	1,094	5	1,080	8	1,106		
23	4	1,076												
24	2	1,056					5	1,066	5	1,046	8	1,044		
25	5	1,026												
26	3	1,023					5	1,017	2	1,017				

Tabelul 6

Rezultatele analizelor röntgenografice ale amestecului $ZnS+NH_4NO_3+NaCl$

Nr. crt.	I	$\frac{d}{n}$ Å	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$		ZnO		Zn		ZnS		NaCl		$(NH_4)_2SO_4$		$ZnCl_2$	
			I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	4	5,15	6	5,30												
2	2	4,61	3	4,50												
3	4	4,18	10	4,20											6	4,79
4	4	3,50	5	3,44					1	3,60						
5	4	3,31	2	3,30					4	3,28						
6	3	3,14	1	3,14												
7	7	3,01	3	2,99									10	3,03	10	3,06
8	10	2,83	5	2,87	9	2,79										
9	1	2,74	3	2,75			2	2,74	1	2,70						
10	1	2,63	4	2,66												
11	10	2,49	3	2,50	10	2,46	4	2,47								
12	1	2,42	3	2,37												
13	2	2,19	6	2,20							3	2,19				
14	3	2,11	5	2,12			10	2,09								
15	10	1,99	2	2,20							10	1,99				
16	5	1,91	4	1,95	8	1,90	3	1,85	10	1,90						
17	1	1,81	3	1,80												
18	5	1,75	2	1,74	5	1,79									3	1,86
19	1	1,67					8	1,68	2	1,64						
20	9	1,62	4	1,63	10	1,62			9	1,62	6	1,62	4	1,63		
21	2	1,59	2	1,58												
22	3	1,54							2	1,56						
23	3	1,52	1	1,52	5	1,52							2	1,52	1,52	
24	6	1,47	3	1,46	10	1,49	5	1,47								
25	4	1,43	1	1,43												
26	4	1,40			4	1,41					4	1,40				
27	2	1,36	2	1,36	7	1,35	1	1,35	1	1,36						
28	2	1,33					1	1,34								
29	3	1,30	1	1,32	4	1,30	3	1,29			2	1,29				
30	8	1,26							3	1,24	10	1,26				
31	6	1,22			5	1,24			3	1,21						
32	3	1,20					1	1,20								
33	3	1,17			3	1,18	9	1,17								
34	5	1,15			2	1,15	3	1,15			10	1,15				

apar la 190°C și 380°C. Acest aspect se datorește faptului că ionul Zn^{2+}, prezent în amestec, se comportă ca un inhibitor al reacției de descompunere a azotatului de amoniu. La o aceeași concluzie ajunge și Rozman [6], care a demonstrat că cel mai bun inhibitor pentru descompunerea azotatului de amoniu este zincul, a cărui activitate a fost atribuită formării complexului $[(Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$.

2. Temperaturile de reacție au fost mai coborîte în cazul amestecului ternar deoarece clorura de sodiu adăugată amestecului binar catalizează reacția, făcînd să scadă temperatura de reacție de la 190°C la 160°C și de la 380°C la 320°C.

3. Zincul metalic format apare în cantități mai mari (9,56%) în cazul amestecului binar încălzit la 190°C. În celelalte cazuri, formarea zincului metalic liber nu urmează o lege liniară.

4. Gradul de transformare a ZnS în alți produși, în cazul amestecului binar ($ZnS + NH_4NO_3$) și pentru temperatura de 190°C atinge un maxim de 32,28 % pentru raportul molar de 1 :2,5 moli. Randamentul crește la 43,64 % în cazul amestecului binar, la raportul molar de 1 :3 moli și la temperatura de 380°C. Acest randament este foarte slab în cazul amestecului ternar $ZnS + NH_4NO_3 + NaCl$ și anume de 10,16 % pentru raportul molar de 1 :2,5 :2,5 moli. Cel mai bun grad de transformare a fost atins în cazul amestecului ternar, pentru raportul 1 :3 :3 moli, cînd încălzirea s-a făcut pînă la 320°C. În acest caz randamentul de transformare a fost de 75,30 %, probabil datorat formării unei cantități anumite de $ZnCl_2$.

5. În condițiile impuse nu s-a reușit să se transforme integral cantitatea de ZnS în alți produși. Circa 25 % din cantitatea de ZnS luată în lucru a rămas netransformată.

Primită la 9 decembrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Hîncu I., Bul. Inst. polit. Iași, XVII (XXI), *3-4*, s. II, 35-47 (1971).
2. Rooser W.A., Inami S.H., Wise H., J. Phys. Chem. Ithaca, **67**, 1753 (1963).
3. Keenan A.G., Dimitriades B., Trans. Faraday Soc., **57**, 1019 (1961).
4. Freeman E. S., Carroll B.B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
5. Frenay E., Collée R., Grodent H., Analyt. Chem. Acta, **6**, *9*, 31 (1952).
6. Розман Б. Ю., ЖПХ, **33**, 1258 (1969).

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF REACTIONS IN THE SOLID STATE OF THE SYSTEMS $ZnS-NH_4NO_3$ AND $ZnS-NH_4NO_3-NaCl$

(Summary)

In the paper it was followed the way in which the zinc sulphide could be transformed in the presence of the ammonium nitrate and the mixture of the ammonium nitrate and sodium chloride at the temperatures indicated by the mixtures thermogrames.

It was found that it was possible the turning of 75% of the zinc sulphide in soluble and insoluble compounds in water, both in the case of the binar mixture and in the ternar one, at relatively low temperatures, respectively 320°C.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C.Z. 546.72

STUDIUL SISTEMULUI Fe III — CITRAT TRISODIC

DE

MARIA APOSTOLESCU

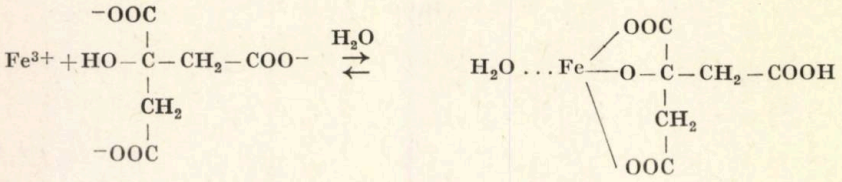
1. Introducere

În ultimii ani, în literatura de specialitate au fost publicate mai multe lucrări privitoare la interacțiunea Fe III — citrat trisodic. Astfel, M. M. Babtelsky și A.E. Semichen [1] indică formarea în soluție a doi complecși de tipul $Fe_2(citrat)_3^{3-}$ și $Fe_3(citrat)_2^{3+}$, iar M. Babtelsky și I.M. Goldșmit [2] stabilesc că la pH = 3 ... 5, complexul format are compoziția Fe III : citrat = 2 : 3. Dar, O.E. Lanford și R. Quinon [3] dovedesc prin metoda spectrofotometrică că se formează complexul de compoziție 1 : 1, C. F. Timberlake [4] găsește prin studii potențiometrice și spectrofotometrice complexul de compoziție 1 : 1 (Fe^{3+} citrat) și (Fe^{3+} citrat)$_2^{2-}$ ca dimer, iar V.K. Zolotuhin [5], cercetînd complexul prin metoda pH-metrică, îi determină compoziția de 1 : 1, iar prin metoda fotometrică compoziția de Fe III : citrat de 1 : 2 și chiar mai mic.

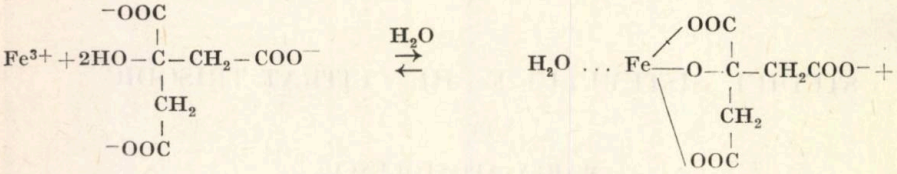
Din cele de mai sus se constată că datele din literatură în legătură cu complexul citric de Fe III sînt contradictorii.

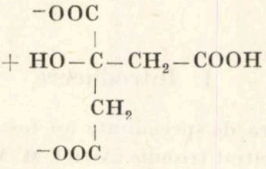
În lucrarea de față ne-am propus să studiem complexul citric de Fe III prin metodele : refractometrică, conductometrică și pH-metrică.

În mediul apos, ionul Fe III poate reacționa simultan cu apa (hidroliză), cu gruparea — OH și cu — COOH. Între aceste procese se produce o concurență al cărui rezultat depinde de condițiile concrete de lucru. Literatura menționează că raportul de combinare între Fe III — citrat nu rămîne constant, ci variază după condițiile de lucru [1], ceea ce pare să reiasă și din rezultatele obținute de noi. De exemplu, între amestecurile de Fe III cu 1 și 2 moli de citrat, apar diferențe la tratarea cu NaOH. O schemă probabilă a reacției ar putea fi prezentată astfel : două valențe ale Fe III sînt blocate de funcțiile carboxilice ale anionului citric (în domeniul de concentrație 0,1 ... 0,25 *M*) și o valență este la dispoziția grupelor hidroxilice (observată prin creșterea acidității soluției, în titrarea pH-metrică la început avînd loc o creștere a acidității) :



și





și prin suprapunerea acestor două scheme se stabilește o stoichiometrie aparentă de 2 Fe : 3 citrat.

La acest rezultat se ajunge și prin experiență.

2. Partea experimentală

2.1. Metoda refractometrică

G. Spacu și E. Popper [6] au fost primii care au utilizat metoda refractometrică în studiul combinațiilor complexe.

Ulterior numeroși cercetători au folosit această metodă de studiu [7] ... [18], întrucît prezintă o serie de avantaje, printre care cel mai important este faptul că se poate lucra cu soluții concentrate, domeniu în care celelalte metode (polarografice, spectrofotometrice) în general nu sînt aplicabile. Cu ajutorul acestei metode se pune în evidență formarea unei combinații complexe, prin minimul care apare în graficul indice de refracție — compoziție, sau prin maximul din graficul Δn — compoziție, unde Δn — deviația indicelui de refracție al amestecurilor de la regula aditivității, care se calculează cu relația : $\Delta n = n_{adi.iv} - n_{exper.}$

Chen Yun-ti și Huang Shin-min [15] arată că prin metoda refractometrică se pot pune în evidență, în cazul cînd se formează mai mulți complecși, numai cei cu număr maxim de coordinație.

S-au folosit soluții echimolare de concentrații 0,1 și 0,25 mol/l, care s-au preparat din substanțe *pro analis* dizolvate în apă bidistilată. Pentru prepararea amestecurilor de soluții s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job [19], iar volumul fiecărui amestec a fost de 20 cm^3. Determinările indicelui de refracție s-au efectuat la refractometrul IRF-23, la o tempera-

tură de 22° ± 0,1°C, iar ca sursă de lumină s-a întrebuințat lampa de hidrogen. Rezultatele experimentale sînt prezentate în graficele din fig. 1, 2, 3. Aspectul curbelor rămîne același și în cazul soluțiilor de concentrație 0,1 *M*.

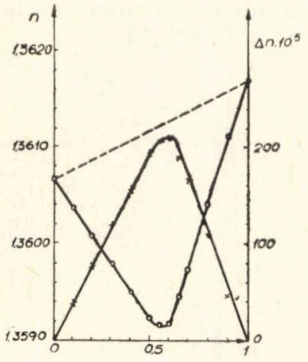


Fig. 1. — Serie izomolară $FeCl_3$ — Na_3 citrat, 0,25 *M*: o — curba experimentală, × — curba diferențelor.

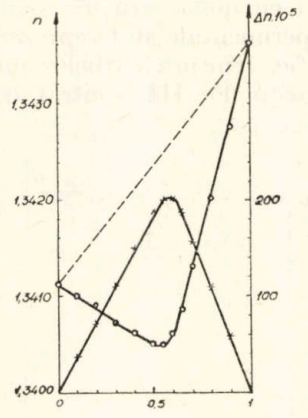


Fig. 2. — Serie izomolară $Fe(NO_3)_3$ — Na_3 citrat, 0,25 *M*: o — curba experimentală, × — curba diferențelor.

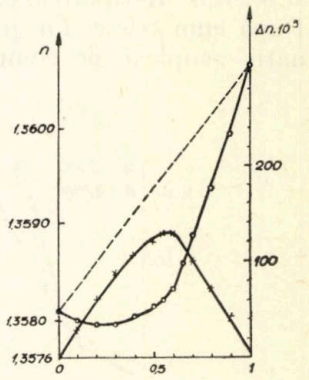


Fig. 3. — Serie izomolară $Fe_2(SO_4)_3$ — Na_3 citrat, 0,25 *M*: o — curba experimentală, × — curba diferențelor.

În unele lucrări se cercetează modul cel mai corect de exprimare a compoziției amestecurilor (fracții volumetrice molare sau de masă). D i e t s c h și colaboratorii [16] stabilesc că forma diagramelor Δn — compoziția amestecurilor nu depinde de modul de exprimare al compoziției amestecurilor. Din graficele reprezentate în fig. 1 și 2 se observă că maximul curbei corespunde pentru $x_L = 0{,}6$, ceea ce pledează pentru formarea unei combinații complexe, de compoziție Fe III : citrat de 2 : 3. După G ü n n e r [20], valoarea maximă a lui Δn, suficientă pentru a indica formarea unei combinații complexe, este $\Delta n = 5 \ldots 7.10^{-4}$; or din fig. 1 se observă că $\Delta n_{max} = 22{,}5.10^{-4}$, valoare ce nu mai permite nici un dubiu asupra formării unei combinații complexe. De notat că M. B a b t e l s k y [2] și M. B a b t e l s k y și J. J o r d a n [25] au ajuns la același rezultat în ceea ce privește raportul de combinare între componenți, dar pe bază de măsurători fotometrice și termice. S-a urmărit și influența exercitată de anion (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) asupra compoziției sistemului Fe III — citrat. Datele experimentale arată pentru sistemele $FeCl_3$ — citrat trisodic și $Fe(NO_3^3)$—citrat, o compoziție de 2 : 3, pe cînd pentru sistemul $Fe_2(SO_4)_3$ — citrat se obțin rezultate ceva mai mici, cuprinse între 1 :1 ... 2 : 3.

Acest raport de combinare, diferit de ceilalți anioni, se pare că ar proveni din faptul că însăși ionii sulfurici formează complecși cu Fe III [25].

2.2. Metoda conductometrică

Determinările s-au efectuat cu ajutorul conductometrului de tipul OK-102. Temperatura de lucru a fost de 22°± 0,1°C, menținută constantă cu ajutorul unui termostat. S-a folosit metoda titrării conductometrice. S-au efectuat determinări cu două serii de soluții, de concentrații 0,1 *M* și 0,25 *M*. Rezultatele experimentale sînt reprezentate în graficul din fig. 4. După cum reiese din grafic, frîntura curbelor indică formarea unei combinații complexe de compoziție Fe III — citrat de 2 : 3 (0,67 : 1).

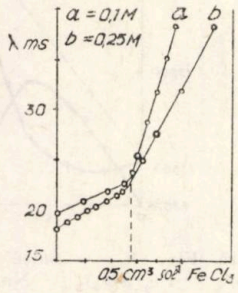


Fig. 4. — Titrarea conductometrică, $FeCl_3$ — Na_3 citrat.

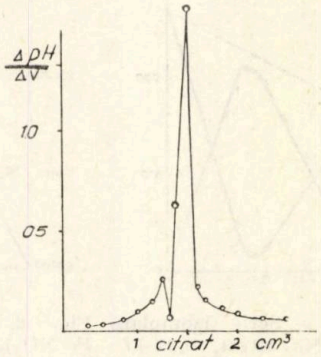


Fig. 5. — Titrarea pH-metrică $FeCl_3$ — Na_3 citrat 0,25*M*.

2.3. Metoda pH-metrică

Determinările de pH, în titrarea pH -metrică, s-au efectuat cu pH-metrul MV 11 cu electrod de sticlă. Rezultatele experimentale sînt prezentate în graficul din fig. 5.

După cum reiese din acest grafic compoziția corespunzătoare maximului, corespunde raportului de combinare Fe III : citrat de 2 : 3 (1 : 1,5).

3. Calcularea constantei de instabilitate a combinației complexe

În ultimul timp s-au elaborat metode pentru calcularea constantei de instabilitate a combinațiilor complexe, folosind datele metodei refractometrice [21]...[24]. În lucrarea de față am folosit metoda propusă de M. Brandel și A. Swinarski [22], după care:

$$K = \frac{\Delta n_2(\Delta n_2 - \Delta n_1)^2}{c_0 \Delta n_1^2}(p+q),$$

în care: K — constanta de instabilitate, Δn_2 — deviația maximă teoretică de la aditivitate, proporțională cu concentrația generală a compusului complex, Δn_1 — deviația maximă experimentală de la aditivitate, proporțională cu

concentrația reală a compusului complex nedisociat, p și q — volumele celor două soluții care se amestecă ($p+q$ = const.), c_0 — concentrația totală a ionului metalic sau a ligandului, [mol/l].

Înlocuind datele din graficele reprezentate în fig. 1 ... 3 se obțin următoarele rezultate: a) pentru sistemul $FeCl_3$—citrat trisodic, $K = 7{,}9.10^{-7}$; b) pentru sistemul $Fe(NO_3)_3$—citrat, $K = 5{,}2.10^{-7}$; c) pentru sistemul $Fe_2(SO_4)_3$—citrat, $K = 2{,}3.10^{-8}$. Aceste valori sînt apropiate de cea din literatură [3] ($K = 4{,}92.10^{-7}$, obținută din date spectrofotometrice).

Primită la 3 noiembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Babtelsky M.M., Semichen A.E., C.r. Ac. Sci., Paris, **209**, 646 (1939).
2. Бабтельский М. М., Гольдшмит И.М., Р. Ж. Хим., **12**, 92 (1959).
3. Lanford O. E., Quinan J. R., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2900 (1948).
4. Timberlake C. F., J. Chem. Soc., 5078 (1964).
5. Золотухин В.К., ЖНХ, **6**, 2312 (1961).
6. Spacu G., Popper E., Bull. Soc. Sci., Cluj, 7, 400 (1934).
7. Spacu P., Albescu I., Dragomir E., St. cerc. chim., *1*, 97 (1962).
8. Spacu P., Albescu I., Dragomir E., St. cerc. chim., **11**, *3-4*, 345 (1962).
9. Гюннер Э. А., ЖНХ, **7**, 1431 (1962).
10. Swinarski A., Baranovna M., Z. anorg. allg. Chem., **321**, 184 (1963).
11. Bednar H., Rev. chim., Buc., **7**, 403 (1963).
12. Spacu P., Albescu I., Dragomir E., St. cerc. chim., **14**, *1*, 17 (1965).
13. Spacu P.,Ivan E., St. cerc. chim., **13**, *9*, 909 (1965).
14. Стрелец Н. Л., Орлянская А. К., ЖНХ, **10**, *1*, 276 (1965).
15. Chen Yun-ti, Huang Shin-min, Sci. Sinica, XV, *4*, 580 (1966).
16. Deitsch A.J., Brandel W., Swinarski A., Z. phys. Chem., **231**, *1-2*, 55 (1966).
17. Гюннер Э. А.. Белых Н. Д., ЖНХ, **31**, *2*, 386 (1966).
18. Gupta S.S., Marwah S.D., J. prakt. chem. Dtsch., **31**, *1-2*, 49 (1966).
19. Job P., Ann. Chim. (10), **9**, 113 (1928).
20. Гюннер Э. А., ЖНХ, **8**, 2334 (1963).
21. Swinarski A., Brandel W., Z. anorg. allg. Chem., **315**, 19 (1962).
22. Brandel W., Swinarski A., *Theory and Structure of Complex Compounds.* Symposium, Wroclaw, Poland, 1962.
23. Yoshida Z., Osawa E., Bull. Chem. Soc. Jap., **38**, *1*, 140 (1965).
24. Brandel W., Swinarski A., *Theory and Structure of Complex Compounds.* Symposium, Pergamon Press, 1964, 497.
25. Babtelsky M.M., Jordan J., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2286 (1947).

STUDY OF THE SISTEM Fe III—CITRATE

(Summary)

In this paper it is reported on the investigation of the Fe III—citrate complex formation by the refractometric, conductometric and pH - metric methods. Determinations were made on aqueous isomolar solution series by using the principle of continuous variation. The results obtained by these three methods are consistent and show the formation in aqueous solution of the compound Fe III—citrate complex in the molar ratio 2 : 3.

By the refractometric method were calculated the stability constant of the compound, $K = 7.9 \times 10^{-7}$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 621.357.2

INFLUENȚA GEOMETRIEI CONTACTULUI AMALGAM—GRAFIT ASUPRA VITEZEI DE DESCOMPUNERE A AMALGAMULUI DE SODIU

DE

RADU VASILIU și GEORGETA JUNCU

1. Introducere

Viteza de descompunere a amalgamului de sodiu, în cazul unei pile scurtcircuitate cu grafit, depinde, între alți factori, de starea suprafeței grafitului și de geometria contactului amalgam — grafit.

La zona de contact amalgam—grafit, din cauza porozității grafitului și a forțelor superficiale, soluția se interpune de-a lungul acestei zone formînd un contact trifazic [1] în care are loc reacția electrochimică. În această zonă se formează o emulsie de lichid—gaz care mărește rezistența la o valoare care poate deveni determinantă pentru cinetica întregului proces [2].

Starea suprafeței grafitului, a cărui acțiune este asimilată cu a unui catalizator, influențează viteza de descompunere. Descompunerea este accelerată în cazul cînd cărbunele este calcinat sau tratat chimic [3]. În aceste determinări s-a folosit grafit calcinat.

Viteza de descompunere mai depinde și de viteza cu care se elimină hidrogenul de la contactul amalgam—grafit și de circulația soluției în această zonă.

În cadrul acestei lucrări ne-am propus să cercetăm influența geometriei contactului amalgam—grafit (calcinat) asupra vitezei de descompunere.

2. Partea experimentală

Viteza de descompunere a amalgamului a fost măsurată pe baza volumului de hidrogen degajat în timpul descompunerii. Datorită vitezei mari de descompunere a amalgamului scurtcircuitat cu grafit a fost necesară construirea unui aparat care să permită scurtcircuitarea amalgamului cu grafitul fără a modifica volumul sistemului, deci a unui aparat închis, astfel ca volumul de gaz degajat să poată fi măsurat cu suficientă precizie și rapid, începînd din momentul scurtcircuitării și să se poată determina volumul de gaz degajat la orice interval de timp pînă la sfîrșitul descompunerii.

Aparatul folosit, indicat în fig. 1, este format din vasul V, prevăzut la partea superioară cu o pîlnie cu robinet și la partea inferioară cu o deschidere cu dop prin care trece tubul T, cu robinetul S_3 pentru evacuarea soluției și a amalgamului descompus. Vasul este pus în legătură cu biureta B,

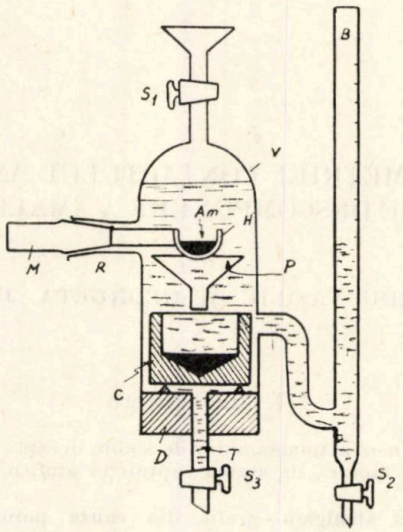


Fig. 1

cu un volum de circa 25 ml, dispusă astfel încît la degajarea unui volum de circa 10 ml de gaz în vasul V, lichidul din biureta B să ajungă aproximativ la același nivel cu lichidul din vasul V. În vasul V este introdus un alt vas (C), din grafit, cu o anumită formă, în care se va introduce amalgamul. Pentru a se putea citi volumul de hidrogen degajat prin descompunere chiar de la începerea descompunerii, amalgamul se introduce mai întîi într-o mică capsulă H prin turnarea din exterior printr-o pîlnie cu tub foarte subțire ce intră prin robinetul S_1. După introducerea amalgamului în capsula H (1 ml de amalgam, măsurat cu picnometrul), se adaugă apă pînă la nivelul robinetului S_1 apoi acesta este închis. Prin deschiderea robinetului S_2 se aduce nivelul lichidului din biureta B la diviziunea zero astfel încît aparatul este pregătit pentru măsură. Prin rotirea tubului M în îmbinarea rodată R se transvazează amalgamul din capsula H în vasul de grafit C fără a se modifica volumul lichidului din aparat.

Descompunerea amalgamului începe imediat. Din momentul introducerii amalgamului în vasul de grafit se începe măsurarea volumului de hidrogen degajat, prin măsurarea nivelului din biureta B și se cronometrează timpul. Deoarece viteza de descompunere este destul de mare, citirea volumului de gaz degajat și a timpului scurs trebuie făcută foarte rapid. În momentul

în care se citește volumul de gaz degajat (în ml), se citește și timpul pe un înregistrator de timp cifric cu precizia de 0,01 min care funcționează fără oprire.

Întregul sistem de măsură a volumului de gaz este termostatat (în figură nu este indicat sistemul de termostatare) prin imersie într-un vas alimentat cu apă de la un ultratermostat.

Cu ajutorul acestui dispozitiv s-a cercetat descompunerea amalgamului de sodiu cu concentrația 1M, în scurtcircuit cu un catod de grafit, în apă și în soluție de hidroxid de sodiu.

Pentru a se evita erorile de măsură provenite din solvirea hidrogenului în soluția în care are loc descompunerea, soluția a fost în prealabil saturată cu hidrogen produs electrolitic.

S-au folosit vase de grafit cu forme geometrice diferite și cu suprafețe de contact amalgam—grafit apropiate, obținîndu-se viteze de descompunere diferite, menținînd toate celelalte condiții neschimbate. Vasele de grafit au formele și dimensiunile indicate în fig. 2, astfel încît geometria contactului amalgam—grafit diferă. Suprafețele de contact amalgam—grafit pentru 1 ml de amalgam, rezultate din dimensiunile geometrice, sînt următoarele: pentru vasul de forma a, 4,90 cm^2, pentru vasul de forma b, 3,39 cm^2, iar pentru cel de forma c, 4,90 cm^2.

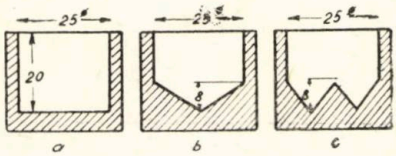


Fig. 2

Rezultatele obținute prin descompunerea unui ml de amalgam de sodiu 1 M, cu cele trei forme ale vasului de grafit la temperatura de 25°C, sînt indicate în fig. 3.

Deși suprafețele de contact amalgam—grafit sînt, pentru vasele de forma a și c, egale, viteza de descompunere este mult mai mică în cazul vasului de forma a decît în cel al vasului de forma c. Acest aspect se explică prin faptul că deși suprafețele geometrice de contact sînt egale suprafețele reale de contact diferă.

În zona de contact amalgam—grafit se formează acea emulsie de lichid și gaz care mărește rezistența peliculei și micșorează suprafața de contact la valori care devin determinante pentru viteza procesului. Fenomenul este amplificat de creșterea alcalinității și implicit a vîscozității filmului izolant, care încetinește degajarea hidrogenului. Astfel se poate explica faptul că la concentrații destul de ridicate ale soluției de hidroxid (circa 40%) reacția tinde să se încetinească, deși conductivitatea soluției prezintă un maxim în jurul concentrației de 30% în NaOH.

În cazul vasului de formă *a* se constată că degajarea hidrogenului produs la interfața amalgam—cărbune este împiedicată chiar de amalgamul care acoperă suprafața orizontală ; degajarea gazului se poate face numai prin părțile laterale încît de la formarea bulelor de gaz și pînă la degajarea lor, acestea constituie o pătură izolantă care micșorează suprafața de contact dintre amalgam și grafit.

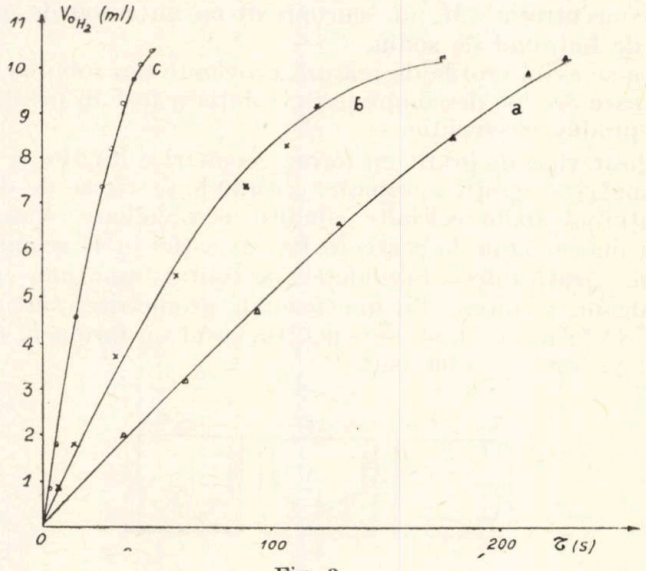


Fig. 3

În cazul vaselor de formă *b* și *c* suprafețele de contact amalgam—grafit fiind înclinate, permit o degajare mai rapidă a hidrogenului, o modificare a concentrației în pelicula de lichid de contact și provoacă o agitare naturală a amalgamului, fenomene care accelerează procesul de descompunere.

Se observă că geometria contactului amalgam—grafit influențează și reproductibilitatea determinărilor asigurînd condiții mai uniforme de descompunere ; astfel reproductibilitatea măsurilor este mai mică în cazul vasului de formă *a* dar este foarte bună în cazul vaselor de formă *b* și *c* ; de aceea au fost luate în considerare aceste două cazuri și numai pentru comparație s-au folosit și rezultatele obținute cu vasele de forma *a*.

Rezultatele obținute la descompunerea amalgamului scurtcircuitat în vase de grafit cu formele *b* și *c*, în apă, la diferite temperaturi, sînt indicate în fig. 4. Se constată că nu există o proporționalitate între viteza de descompunere, apreciată prin timpul total de descompunere a unui volum dat de amalgam, și suprafața de contact amalgam—grafit. Raportul între suprafețe este de 0,69 iar raportul între timpurile de descompunere totală variază, în funcție de temperatură, între 0,28 și 0,24.

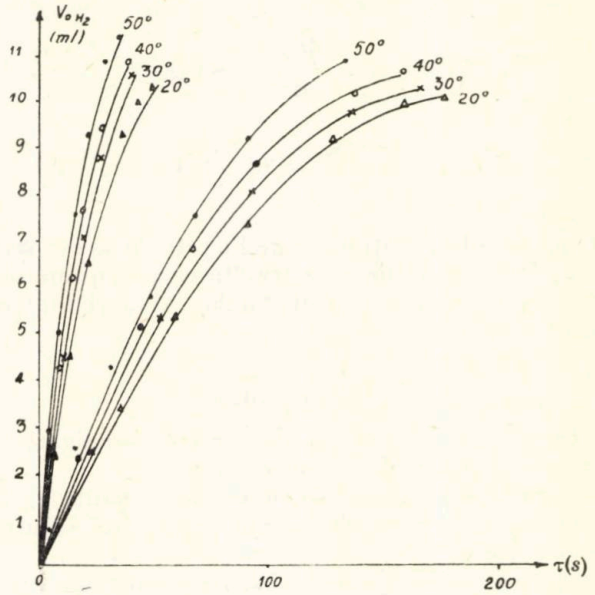


Fig. 4

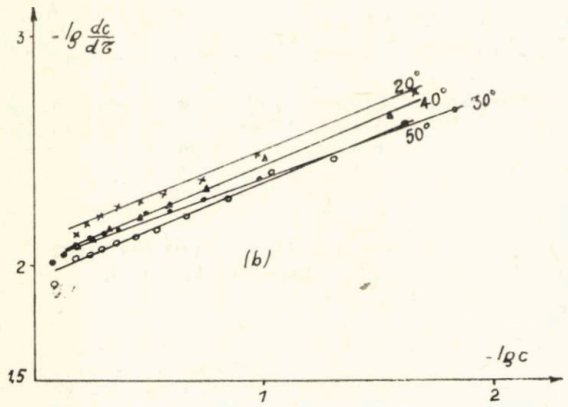


Fig. 5

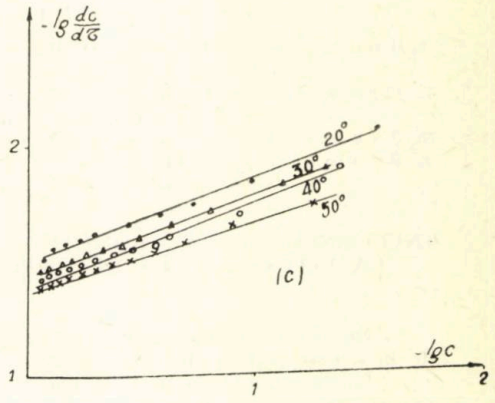


Fig. 6

Admițînd că cinetica procesului are loc după ecuația [4]:

$$-\frac{dC_{Na}}{d\tau} = KC_{Na}^{n} \quad (1)$$

rezultă că funcția:

$$-\lg\frac{dC_{Na}}{d\tau} = f(-\lg C_{Na})$$

este o dreaptă.

Datele experimentale obținute, prelucrate în acest scop, au dat rezultatele indicate în fig. 5 și 6, din care rezultă că pe un anumit domeniu ecuația se verifică cu o aproximare acceptabilă. Abateri mai mari se constată pentru începutul descompunerii.

3. Concluzii

1. Forma și poziția suprafeței de contact amalgam — grafit influențează viteza de descompunere a amalgamului.

2. Mărirea vitezei de descompunere este condiționată de viteza eliminării hidrogenului de la zona de contact amalgam — grafit și de circulația soluției în această zonă.

3. Dintre formele alese pentru vasul de grafit în care s-a produs descompunerea, viteza cea mai mare s-a obținut pentru forma *c*, care îndeplinește cel mai bine condițiile indicate mai sus.

4. Funcționarea celulei industriale de descompunere poate fi îmbunătățită folosind o geometrie adecvată pentru sistemul amalgam — grafit.

Primită la 9 septembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Indira K.S., *Wedge Effect at Amalgam Electrolite Solution Interface.* Electrochim Acta, **12**, *6* (1967).
2. Oronzio de Nora, *Recenti progressi tecnologici delle cele di elettrolisi a catodo di mercurio.* La Chimica e L'Industria, **50**, *6*, 642-647 (1968).
3. Jaksik M.M., Csomka J.M., Electrochem. Technol., **4**, *1-2* (1966).
4. Frumkin A.N., Bagoțki V.S., Iofa Z.A., Kabanov B.N., *Cinetica proceselor electrodice*, (trad. din l. rusă). Ed. de Stat, Buc., 1954, 286.

INFLUENCE DE LA GÉOMETRIE DU CONTACT AMALGAME – GRAPHITE SUR LA VITESSE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'AMALGAME DE SODIUM

(Résumé)

On étudie l'influence de la géometrie du contact amalgame – graphite sur la vitesse de la décomposition de l'amalgame de sodium dans une pile en court-circuit.

La décomposition de l'amalgame de sodium a été effectuée dans des récipients de graphite avec trois diverses formes géometriques du contact amalgame – graphite.

La vitesse de la décomposition mesurée par l'intermède de l'hydrogène dégagé de la réaction dépend de la position du contact amalgame – graphite et augmente pour les positions qui favorisent le dégagement d'hydrogène et la circulation de la solution à la zone de contact interphasique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 620.193.56

EFECTUL COROZIV AL UNOR ACIZI ORGANICI PROVENIȚI DIN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

DE

ȘT. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și CALIOPI KISS

1. Introducere

În industria petrochimică, ca urmare a procesului de oxidare a unor hidrocarburi, urmat de hidroliză, rezultă acizi organici, care au un număr variabil de atomi de carbon în lanțul molecular.

O serie de observații [1] atestă caracterul agresiv al acizilor organici. Pentru a urmări durata de serviciu a utilajelor prin care circulă astfel de acizi este necesar să se cunoască comportarea la coroziune a diferitelor materiale de construcție.

Acțiunea corozivă a acizilor organici descrește cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul hidrocarbonat. De asemenea, viteza de coroziune este mult influențată de variația de temperatură, de aerare și de prezența impurităților organice [1].

Unele lucrări efectuate de cercetătorii japonezi [2]...[4] studiază influența exercitată de elementele de aliere cum ar fi Ni, Cr, Mo, din oțelurile inoxidabile, asupra fenomenelor de coroziune în acid maleic. Astfel, creșterea conținutului de Ni și Cr micșorează viteza de dizolvare a oțelurilor Cr-Ni. De asemenea viteza de coroziune crește cu mărirea temperaturii și concentrației acidului maleic [2]. Creșterea conținutului de Mo pînă la 3% din aliajele 18/8 conduce la micșorarea vitezei de dizolvare a aliajului.

Oțelurile inoxidabile prezintă o rezistență mare la coroziune în medii pure de acid maleic. Prezența unor substanțe organice în soluțiile de acid maleic mărește însă viteza de coroziune. În acest sens lucrarea prezintă rezultatele unei serii de cercetări privind gradul de coroziune a unor materiale metalice utilizate în instalațiile industriale, în soluții de acid maleic cu urme de acid fumaric, acid benzoic și diverși polimeri.

2. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Pentru stabilirea vitezelor de coroziune s-a utilizat metoda gravimetrică. Probele metalice confecționate din OL 38, V_2A, V_2A Extra și V_4A, cu dimensiunile 30 × 30 × 3 mm, au fost imersate în soluția de acid maleic la temperaturile de 20°, 40°, 50°, 60° și 70°C.

Înainte de imersare plăcuţele metalice au fost prelucrate cu hîrtie metalografică, activate cu soluţie nitrofluorhidrică, apoi degresate în benzen şi spălate cu acetonă. Eşantioanele au fost introduse individual în vase prevăzute cu agitatoare mecanice.

Pentru a cunoaşte comportarea electrochimică a aliajelor menţionate, în soluţie de acid maleic cu urme de acid fumaric, acid benzoic, polimeri, cu aciditatea totală de 42% exprimată în acid maleic, s-au trasat curbele de polarizare, densitate de curent—potenţial, folosind metoda intensiostatică cvasistaţionară. Temperatura de lucru a fost de 20°, 40°, 50° şi 60°C iar electrodul de lucru confecţionat din OL 38, V_2A, V_2A Extra, respectiv V_4A, s-a introdus într-un manşon de teflon. Drept electrod de referinţă s-a utilizat un electrod de calomel saturat iar contraelectrodul a fost o sită de platină.

Înaintea măsurătorilor electrozii de lucru au fost supuşi unei prepolarizări catodice în scopul dizolvării filmului de oxid format în mod natural pe suprafaţa metalului în contact cu aerul.

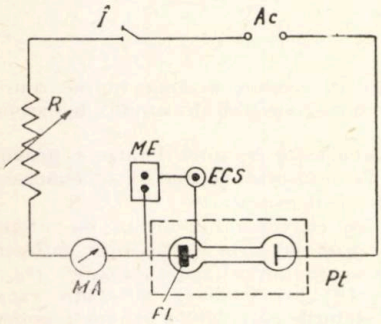


Fig. 1.

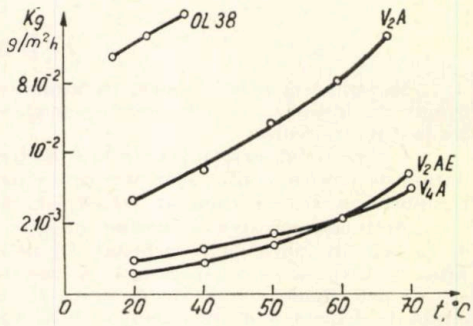


Fig. 2.

Schema instalaţiei pentru trasarea curbelor de polarizare este prezentată în fig. 1, unde : *Ac* — acumulator, *Î* — întrerupător, *ME* — milivoltmetru electronic, *ECS* — electrod calomel saturat, *EL* — electrod de lucru, *Pt* — electrod de platină, *MA* — miliampermetru.

Prin schimbarea polarităţii electrodul, de lucru poate deveni catod sau anod.

Din fig. 2 se observă că indicele gravimetric de coroziune creşte cu temperatura, mai puţin la V_2A Extra şi V_4A, mai mult la V_2A şi foarte energic la OL 38. Din această cauză aliajele studiate se încadrează în scara rezistenţei la coroziune în grupele redate în tabelul 1.

Viteza de coroziune la aliajele V_2A Extra şi V_4A este foarte redusă din care cauză ele se utilizează în instalaţiile industriale pentru confecţionarea utilajelor de vehiculare, transport şi depozitare. Aliajul V_2A este mai puţin utilizat pentru utilajele în care soluţia de acid maleic este în mişcare şi mai mult se întrebuinţează la utilajele în care starea mediului este sta-

Tabelul 1

Nr. crt.	Materialul	Grupa de stabilitate	Coeficient de stabilitate
1	V_2A Extra	Foarte stabil	2, 3
2	V_4A	Foarte stabil	2, 3
3	V_2A	Stabil	4, 5
4	OL 38	Relativ stabil Puțin stabil	7, 8, 9

ționară și lipsită de oxigen. Oțelul obișnuit OL 38 nu se folosește în instalațiile industriale care sînt în contact cu acidul maleic, datorită gradului său ridicat la coroziune.

Vitezele de coroziune determinate din curbele de polarizare reprezentate în fig. 3 ... 8, sînt cu un ordin de mărime mai mari decît cele determinate gravimetric. Ele au fost recalculate cu ajutorul relației

$$K_g^- = \frac{10^5 iA}{ZF} \tag{1}$$

în indice-gravimetric [4], unde: K_g^- — indicele gravimetric de coroziune, [g/m² h], i — densitatea de curent, [A/cm²], (rezultată din curbele de polarizare), Z — valența ionului metalului care trece în soluție, F=26,8 Ah — constanta lui Faraday.

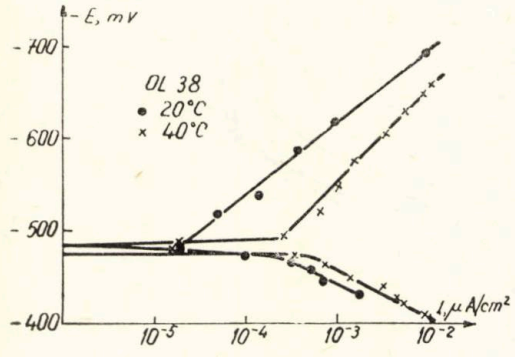


Fig. 3.

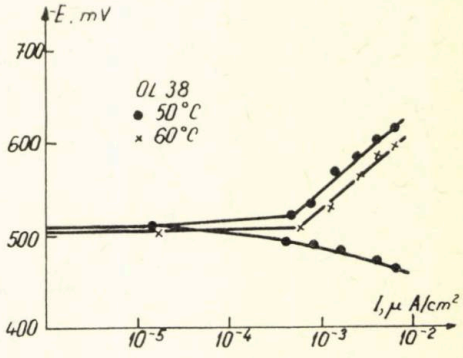


Fig. 4.

În cazul oțelului OL 38 (fig. 3, 4) procesul de coroziune este controlat de reacția catodică, adică de degajarea hidrogenului ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Pentru V_2A (fig. 5, 6), V_2A Extra (fig. 7) și V_4A (fig. 8) reacția cea mai lentă

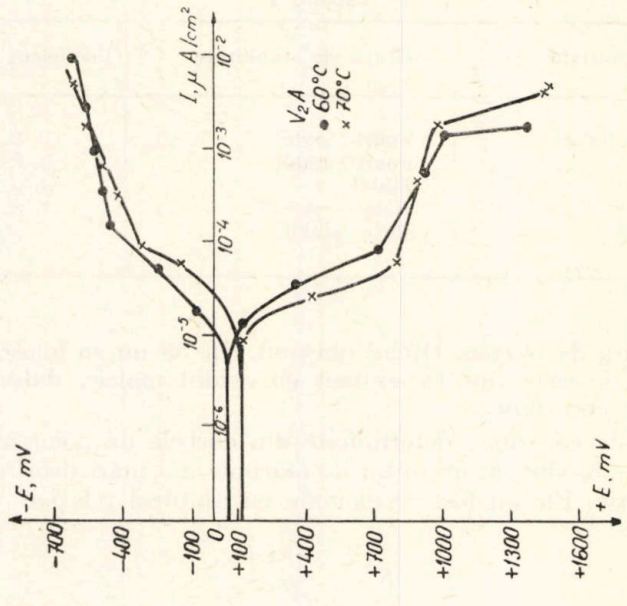

I, μ A/cm²
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
V₂A
● 60°C
× 70°C
-E, mV
-700
-400
-100
0
+100
+400
+700
+1000
+1300
+1600
+E, mV

Fig. 6

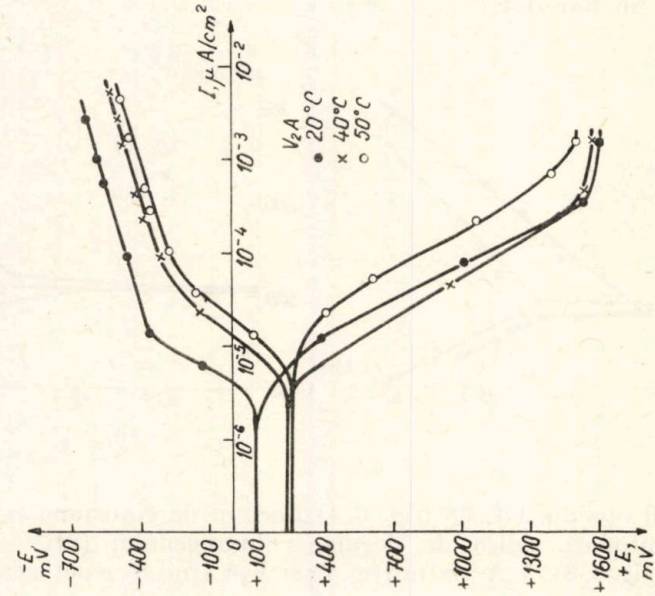

I, μ A/cm²
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
V₂A
● 20°C
× 40°C
○ 50°C
-E, mV
-700
-400
-100
0
+100
+400
+700
+1000
+1300
+1600
+E, mV

Fig. 5

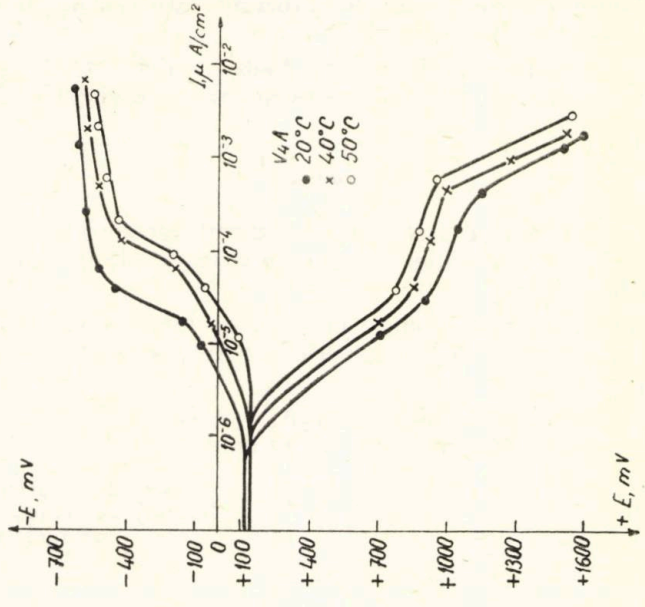

I, μ A/cm²
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
V4A
• 20°C
× 40°C
○ 50°C
-E, mV
+E, mV
-700
-400
-100
0
+100
+400
+700
+1000
+1300
+1600

Fig. 8

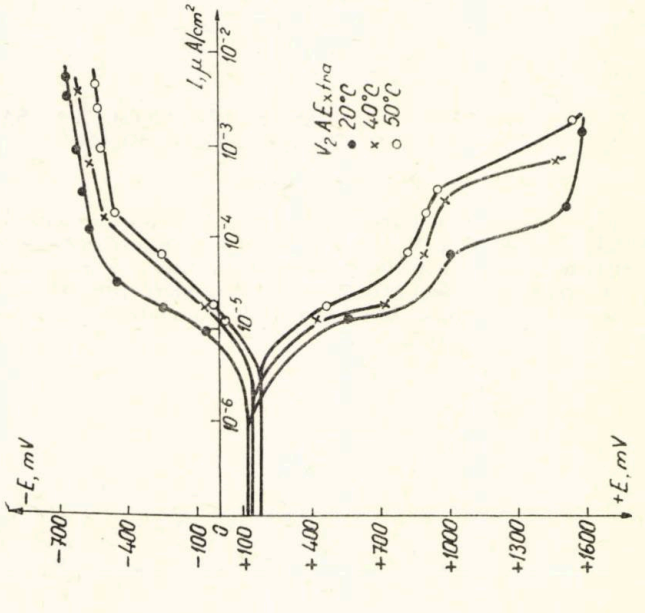

I, μ A/cm²
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
V2AExtra
• 20°C
× 40°C
○ 50°C
-E, mV
+E, mV
-700
-400
-100
0
+100
+400
+700
+1000
+1300
+1600

Fig. 7

care determină viteza fenomenului de coroziune este cea anodică, de dizolvare a peliculei protectoare de oxid.

Cu creșterea temperaturii, pentru toate aliajele studiate, viteza de coroziune crește, fapt dovedit și de determinările gravimetrice.

3. Concluzii

În baza cercetărilor cu privire la caracterul agresiv al soluției de acid maleic cu urme de acizi organici, asupra unor materiale metalice, s-a ajuns la următoarele concluzii:

1. La fabricarea unor produse chimice de mare puritate este indicat să se utilizeze ca material de construcție pentru instalația industrială V_2A Extra sau V_4A.

2. Viteza de coroziune a aliajelor V_2A, V_2A Extra, V_4A și OL 38 crește cu temperatura, în mediile agresive menționate.

Primită la 4 decembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Heitz E., Werkstoffe u. Korrosion, **21**, *5*, 361-368 (1970).
2. Sakiyama K., Hagaski Sh.. Boshoky Gyntzu, **14**, *6*, 256 (1965).
3. Sakiyama K., Hagashi Sh., Boshoky Gyntzu, **15**, *3*, 112 (1966).
4. Sakiyama K. Hagashi Sh., Boshoky Gyntzu, **17**, *4*, 163 (1968).
5. Ivășcanu Șt., *Curs de coroziune și protecția anticorozivă*. Inst. polit. Iași, 1971.

DIE ANGREIFENDE WIRKUNG EINER ORGANISCHEN SÄUREN, DIE VON PETROLCHEMIEINDUSTRIE KOMMEN

(Zusammenfassung)

Es werden die Ergebnisse von Laboratoriumversuchen für die Korrosionsgeschwindigkeiten einer Stähle (OL 38, V_2A, V_2A Extra, V_4A) in organischen Säuren angegeben.

Die gravimetrischen und auch elektrochemischen Daten zeigen, dass die Korrosionsgeschwindigkeit steigt mit dem Temperatur, besonders für OL 38 und V_2A.

Auf dem Grunde, können diese Legierungen als Baumaterial für verschiedene Anlagen dieser Industrie nicht benützen.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D. 66.096

MODÈLES MIXTES POUR DES RÉACTIONS NON-CATALYTIQUES SOLIDE — GAZ

PAR

RADU Z. TUDOSE et ECATERINA MERICĂ

1. Introduction

Dans la pratique industrielle on rencontre des réactions non-catalytiques solide—fluide dont le mécanisme peut être expliqué à l'aide de certains modèles. Dans ce but on a étaloné trois modèles essentiels : le modèle hétérogène [1], le modèle homogène [2], [3] et le modèle intermédiaire [4]. L'un des auteurs du modèle homogène, W e n, a aussi le mérite d'avoir stimulé, dans les dernières années, les recherches dans ce domaine [5], [6].

Le modèle intermédiaire, élaboré dans les deux dernières années, a un grand degré de généralité [7] parce que, en partant de celui-ci, par particularisation, on peut arriver aux deux autres modèles.

Le présent travail se propose de réaliser une systématisation de tous les modèles à l'aide desquels on peut expliquer le mécanisme des réactions qui ont lieu dans un granule invariable du point de vue dimensionnel et de décrire de nouveaux modèles selon lesquels peut avoir lieu, dans certaines conditions, une pareille réaction.

2. Systématisation des modèles

Considérons le cas où un réactant solide et un autre fluide, à la suite de la réaction, donnent un produit solide ou une couche rigide de cendre conformément à la reaction :

$$aA_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow \text{produit.}$$

Le mécanisme d'après lequel découle cette réaction dépend de la porosité du granule, du rapport entre la vitesse de la réaction chimique (r_r) et de la vitesse de diffusion du réactant gazeux dans le granule (r_d) et des dimensions du granule.

Dans un travail antérieur on a établi que l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction (λ_r) représente un critérium dont la valeur permet à établir le modèle de la réaction.

On peut en distinguer trois modèles : a) pour $\lambda_r = 0$, le modèle hétérogène ; b) pour $0 < \lambda_r < 1$, le modèle intermédiaire ; c) pour $\lambda_r = 1$, le modèle homogène.

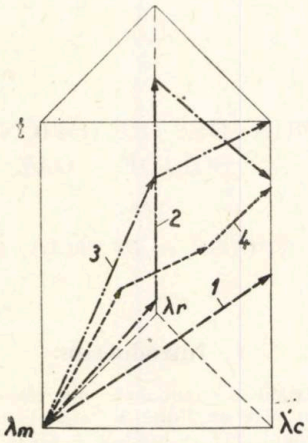


Fig. 1. — Diagramme spatial des stades de la réaction.

Une réaction non-catalytique solide—gaz s'ensuit de l'état initial pour lequel $\lambda_m = 1$, à l'état final lorsque $\lambda_c = 1$, par l'intermédiaire d'une zone de réaction, λ_r , qui peut comprendre des valeurs entre 0 et 1. On a déjà montré que la dépendance entre les trois zones possibles du granule, durant le processus, peut être représentée dans un triangle équilatéral [7]. La représentation ne fait pas ressortir certaines particularités des réactions qui résultent selon le modèle homogène. Plus suggestive encore est la représentation spatiale, dans un prisme triangulaire sur lequel on peut suivre le développement du processus en temps (fig. 1).

Examinons un processus où la vitesse de la réaction chimique est moindre que celle de diffusion du réactant gazeux dans le granule ($r_r \ll r_d$). Si le granule manque de porosité l'épaisseur de la zone de réaction sera nulle, le gradient de la concentration du réactant gazeux dans le granule sera également nul et la réaction aura lieu selon le modèle parfaitement hétérogène (première ligne de la fig. 1). Dans un granule poreux l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction sera égale à 1 et la réaction se developpe d'après le modèle homogène ou parfaitement homogène. Lorsque l'épaisseur fictive de la zone de réaction (δ_f), déterminée dans un autre ouvrage [4], est beaucoup plus grande que le rayon du granule, la réaction découle selon le modèle parfaitement homogène (second ligne—fig. 1). Dans ce cas le gradient

de la concentration du réactant gazeux dans le granule est nul et la formation et la disparition de la zone de réaction a lieu à des intervalles de temps très petits. Presque tout le temps de la conversion dans le granule il n'y a que la zone de réaction. Quand l'épaisseur de la zone de réaction est égale au rayon du granule la réaction découle selon le modèle homogène (troisième ligne — fig. 1). Les intervalles de temps nécessaires pour la formation et la disparition de la zone de réaction sont très grands. Entre ces deux extrêmes (les lignes *2* et *3*—fig. 1) il y a une infinité de possibilités pour le découlement de la réaction selon le modèle homogène.

Une situation différente apparaît aux processus où la vitesse de la réaction chimique est beaucoup plus grande que celle de diffusion. Dans ce cas, indépendamment de la porosité du granule l'épaisseur de la zone de réaction est nulle et la réaction découle conformément au modèle hétérogène (première ligne — fig. 1).

Le troisième cas distinct apparaît aux processus élémentaires du même ordre de grandeur ou approximativement égaux.

Les granules qui manquent de porosité réactionneront d'après le modèle hétérogène puisque $\delta_r = 0$ et les granules poreux peuvent réactionner ou bien selon le modèle homogène ou bien selon celui intermédiaire, en fonction du rapport entre l'épaisseur de la zone de réaction et le rayon du granule. Lorsque l'épaisseur de la zone de réaction sera comprise entre zéro et le

Tableau 1

Systématisation des modèles

Granule	Rapport entre les vitesses des processus élémentaires	Épaisseur de la zone de réaction	Épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction	Gradient de concentration	Modèle
Avec porosité	$r_r \ll r_d$	$\delta_f \gg R$	$\lambda_r = 1$	$(dC_A/dr) = 0$	Parfaitement homogène
		$\delta_f \geq R$	$\lambda_r = 1$	$(dC_A/dr) \neq 0$	Homogène
	$r_r \approx r_d$	$\delta_f \geq R$	$\lambda_r = 1$	$(dC_A/dr) \neq 0$	Homogène
		$0 < \delta_r < R$	$0 < \lambda_r < 1$	$(dC_A/dr) \neq 0$	Intermédiaire
	$r_r \gg r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$(dC_A/dr) \neq 0$	Hétérogène
Sans porosité	$r_r \geqslant r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$(dC_A/dr) \neq 0$	Hétérogène
	$r_r \ll r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$(dC_A/dr) = 0$	Parfaitement hétérogène

rayon du granule, la réaction aura lieu conformément au modèle intermédiaire (quatrième ligne — fig. 1) et, à une épaisseur fictive de la zone de réaction, plus grande ou égale au rayon du granule, la réaction découle d'après le modèle homogène.

Dans le tableau 1 on a présenté une systématisation des modèles en fonction des paramètres qui influencent le processus global.

3. Modelès mixtes

Dans des travaux antérieurs [4], [8] on a montré que la réaction qui se produit selon le modèle hétérogène a lieu dans un seul stade. Pour le modèle homogène il existe deux stades et pour celui intermédiaire trois stades. L'interdépendance entre l'épaisseur et le nombre des zones du granule, pendant chaque stade, peut être présentée dans un triangle équilateral (fig. 2).

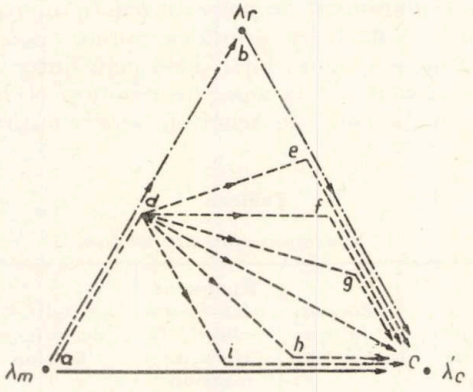


Fig. 2. — Triangle des zones dans un granule qui réactionne.

Une réaction hétérogène se déroule d'après le côté $\overline{ac}$. À une épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction égale à 1 le modèle est homogène et la réaction a lieu d'après les côtés $\overline{ab}$ et $\overline{bc}$. Les stades du modèle intérmédiaire sont représentés par les segments $\overline{ad}$, $\overline{df}$ et $\overline{fc}$.

L'épaisseur de la zone de réaction est une fonction du rapport entre la vitesse de réaction chimique et la vitesse de diffusion du réactant gazeux dans le granule. Pendant la réaction les deux vitesses peuvent se modifier comme suite de l'apparition et l'augmentation de la couche de cendre. Quand les vitesses des processus élémentaires sont du même ordre de grandeur leur modification et le rapport correspondant entre elles mènent au changement de l'épaisseur de la zone de réaction et même du modèle. Il s'ensuit que,

dans le cas du modèle intermédiaire, où les vitesses des processus élémentaires sont du même ordre de grandeur, il peut y avoir de nouveaux mécanismes de développement de la réaction. Nous avons nommé ces modèles qui décrivent les mécanismes, des *modèles mixtes.*

Examinons une réaction qui se développe conformément au modèle intermédiaire. Le segment de droite $\overline{ad}$ (fig. 2) se rapporte au premier stade de la réaction. Au point *d* la concentration du réactant solide sur la surface extérieure du granule est zéro, ce qui marque le moment de l'apparition extérieure de la zone de cendre. Le second stade de déplacement de la zone de réaction est caractérisé par la présence, à l'intérieur du granule, des trois zones possibles. Si le rapport entre les vitesses des processus élémentaires se modifie, l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction change et du point *d* la réaction peut se développer dans plusieurs directions. On y peut distinguer six possibilités d'évolution d'une réaction chimique hétérogène (fig. 2).

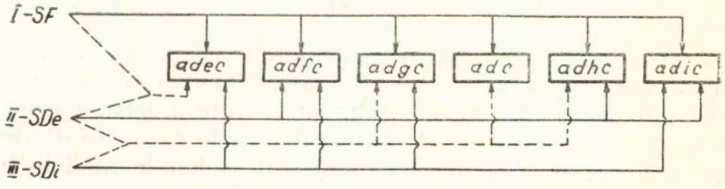


Fig. 3. — Les stades de la reaction dans le cas des modèles intermèdiaires et mixtes

Sur la fig. 3 sont représentés les stades de la réaction et leur ordre pour six modèles possibles, dont l'un (*adfc*) est le modèle parfaitemént intermédiaire décrit dans l'ouvrage antérieur [4]. Les lignes pleines représentent les stades normaux de la réaction et celles discontinues, les stades mixtes. Dans ce qui suit on va décrire les six modèles.

1. Le modèle intermédiaire - homogène (*adec*) peut décrire un processus où, au second stade, la vitesse de réaction diminue plus vite que la vitese de diffusion, ce qui conduit à l'augmentation de la zone de réaction.

Le second stade sera un stade mixte, de formation et de déplacement de la zone de réaction, et le troisième stade marquera la disparition de la zone de réaction.

2. Le modèle parfaitement intermédiaire (*adfc*) a été décrit dans les travaux antérieurs [4], [8]. La réaction occupe trois stades qui se succèdent dans l'ordre normal de formation, déplacement et disparition de la zone de réaction. L'épaisseur de la zone de réaction reste constante pendant le second stade ce qui est dû au fait que le rapport entre les vitesses des processus élémentaires reste constant.

3. Le modèle intermédiaire (*adgc*) diffère du précédent seulement par l'amoindrissement de l'épaisseur de la zone de réaction parce que la vitesse de diffusion baisse par rapport avec celle de réaction chimique. Le second stade est mixte, de déplacement et disparition de la zone de réaction, mais non pas de disparition totale. Au troisième stade la zone de réaction disparaît complètement.

4. Le modèle intermédiaire simplifié (*adc*) correspond au cas où la réaction comprend deux stades. Le premier stade est celui de formation de la zone de réaction et le second est un stade mixte, de déplacement et disparition totale de celle-ci. Au premier stade coexistent, dans le granule, la zone de réaction et le centre du milieu non-réactionnel, et au second la zone de cendre et la zone du milieu non-réactionnel.

5. Le modèle intermédiaire-hétérogène (*adhc*) est caractérisé par un inversement partial des stades de la réaction. Le second stade est mixte où a lieu le déplacement de la zone de réaction et sa disparition totale telle que l'épaisseur devient égale avec zéro et, en continuant, la réaction a lieu sur une surface. Le troisième stade est celui du déplacement de la surface de réaction.

6. Le modèle parfaitement intermédiaire-hétérogène (*adic*) a les stades deux et trois complètement inversés. Conformément à ce modèle, au second stade l'épaisseur de la zone de réaction est réduite à zéro et celle du centre non-réactionnel reste constante. Le troisième stade est celui de déplacement de la zone de réaction lorsque celle-ci découle selon le modèle hétérogène.

Dans le tableau 2 on a représenté la dépendance entre les zones du granule aux trois stades, pour les modèles décrits ci-dessus. Pour cela on note l'épaisseur des zones au point *d* (fig. 2) avec λ_{r1} et λ_{m1}, et aux points correspondants à la fin du second stade (les points *e*, *f*, *g*, *c*, *h* et *i*) avec λ_{r2}, λ_{m2} et λ_{c2}. De même on considère que l'épaisseur de la zone de réaction varie d'une façon linéaire (tableau 2).

Les modèles *1*, *2* et *3* du tableau sont des modèles intermédiaires, le modèle *4* est un modèle intermédiaire simplifié, et les deux derniers (*5* et *6*) sont des modèles intermédiares-hétérogènes. Les calculs seront effectués, dans ce qui suit, pour ces trois cas distincts.

4. Théorie

Les équations différentielles des bilans de matériaux des réactants dans un granule sphérique, homogène, ont la forme :

$$(2) \qquad \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left[\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] - r_A, \qquad (3) \qquad \frac{\partial C_B}{\partial t} = - r_B.$$

Ici r_A et r_B représentent les vitesses de réaction données par les équations :

Tableau 2

Dépendence entre les zones du granule aux trois stades

Nr.	Modèle	1-er stade				2-ième stade				3-ième stade		
		Pendant le stade		À la fin du stade		Pendant le stade		À la fin du stade		Pendant le stade		
		λ_r	$\lambda_r = f(\lambda_m)$	λ_{r1}	λ_{m1}	λ_r	$\lambda_r = f(\lambda_m)$	λ_{r2}	λ_{m2}	λ_r	λ_m	λ_c'
1.	Intermédiaire-homogène	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$\lambda_{r1} < \lambda_r < \lambda_{r2}$	$\lambda_r = \frac{\lambda_{r1} - \lambda_{r2}}{1 - \lambda_{r1}} \lambda_m - \lambda_{r2}$	$\lambda_{r1} < \lambda_{r2} < 1$	$\lambda_{m2} = 0$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r2}$	$\lambda_m = 0$	$\lambda_c' = 1 - \lambda_r$
2.	Parfaitement intermédiaire	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$\lambda_r = \text{const.}$	λ_r indépendent de λ_m	$\lambda_{r2} = \lambda_{r1}$	$\lambda_{m2} = 0$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_m = 0$	$\lambda_c' = 1 - \lambda_r$
3.	Intermédiaire	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$\lambda_{r2} < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = \frac{\lambda_{r1} - \lambda_{r2}}{1 - \lambda_{r1}} \lambda_m + \lambda_{r2}$	$0 < \lambda_{r2} < \lambda_{r1}$	$\lambda_{m2} = 0$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r2}$	$\lambda_m = 0$	$\lambda_c' = 1 - \lambda_r$
4.	Intermédiaire simplifié	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = \frac{\lambda_{r1}}{1 - \lambda_{r1}} \lambda_m$	$\lambda_{r2} = 0$	$\lambda_{m2} = 0$	—	—	—
5.	Intermédiaire-hétérogène	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = \frac{\lambda_{r1}(\lambda_m - \lambda_{m2})}{1 - \lambda_{m2} - \lambda_{r1}}$	$\lambda_{r2} = 0$	$0 < \lambda_{m2} < \lambda_{m1}$	$\lambda_r = 0$	$0 < \lambda_m < \lambda_{m2}$	$\lambda_c' = 1 - \lambda_m$
6.	Parfaitement intemédiaire-hétérogène	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 1 - \lambda_m$	λ_{r1}	$\lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$0 < \lambda_r < \lambda_{r1}$	λ_r indépendent de λ_m	$\lambda_{r2} = 0$	$\lambda_{m2} = \lambda_{m1} = 1 - \lambda_{r1}$	$\lambda_r = 0$	$0 < \lambda_m < 1 - \lambda_{r1}$	$\lambda_c' = 1 - \lambda_m$

(4) $$r_A = ar_B = ak_r C_{B0} C_A.$$

En régime quasistationnaire et en utilisant les équations (2) et (4) on obtient :

(5) $$\frac{d^2C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_A}{dr} - \frac{ak_r C_{B0} C_A}{D_A} = 0.$$

L'équation peut être solutionnée pour chaque stade de la réaction à l'aide des conditions à la limite, en prenant en considération les hypothèses admises dans le travail [4].

On va calculer, ci-dessous, pour chaque stade, la distribution des concentrations des réactants dans le granule, la conversion et le temps de conversion. En partant des équations du modèle parfaitement intermédiaire [4] on pourra établir les équations correspondants des autres modèles.

4.1. Premier stade

Des fig. 2 et 3 on observe que le premier stade est commun aux modèles décrits ci-dessus. Une zone de réaction se forme dans le granule dont l'épaisseur croît en atteignant à la fin du stade la valeur maxima λ_{r1}. Les calculs sont analogues à ceux effectués pour le modèle intermédiaire [4].

La distribution de la concentration du réactant gazeux est obtenue de l'équation (5) les conditions à la limite en étant les suivantes :

(6) $$\begin{cases} D_{Ar} \dfrac{dC_{Ar}}{dr} = k_{tA}(C_{A0} - C_{Ar}) & \text{à } r = R, \\ C_{Ar} = 0 & \text{à } r = r_m. \end{cases}$$

La solution pour la fin du premier stade a la forme :

(7) $$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{N_{shr}} [M_{tr} \operatorname{cth} (M_{tr} \lambda_{r1}) - 1]} \cdot \frac{\operatorname{sh} [M_{tr}(\lambda - \lambda_{m1})]}{\lambda \operatorname{sh} (M_{tr} \lambda_{r1})}.$$

La répartition de la concentration du réactant solide s'ensuit de l'équation (3) et des conditions à la limite :

(8) $$\begin{cases} C_B = C_{B0} & \text{à } t = 0 \text{ et } r = R, \\ C_B = 0 & \text{à } t = t_1 \text{ et } r = R, \end{cases}$$

sous la forme :

(9) $$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\operatorname{sh} [M_{tr}(\lambda - \lambda_{m1})]}{\lambda \operatorname{sh} (M_{tr} \lambda_{r1})}.$$

Le temps de conversion est donné par l'équation :

$$\tau_1 = 1 + \frac{1}{N_{shr}} [M_{tr} \operatorname{cth} (M_{tr} \lambda_{r1}) - 1]. \tag{10}$$

La fraction du réactant solide converti à la fin du stade peut être calculée avec :

$$x = (1 - \lambda_{r1})^3 + \frac{3}{M_{tr}^2} \left[M_{tr} \operatorname{cth} (M_{tr} \lambda_{r1}) - \frac{M_{tr}(1 - \lambda_{r1})}{\operatorname{sh} (M_{tr} \lambda_{r1})} - 1 \right]. \tag{11}$$

4.2. Deuxième stade

Dans le deuxième stade la réaction peut évoluer dans plusieurs directions. Ceci dépend de la variation du rapport entre les vitesses des processus élémentaires. Le granule renferme trois zones. L'épaisseur peut être égale ou plus grande que zéro.

Le réactant gazeux diffuse par la zone de cendre et la zone de réaction. La répartition de la concentration sera calculée séparement pour chaque zone :

Zone de réaction:

$$\frac{d^2 C_{Ar}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{Ar}}{dr} - \frac{a k_v C_{B0}}{D_{Ar}} C_{Ar} = 0, \tag{12}$$

Zone de centre:

$$\frac{d^2 C_{Ac}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{Ac}}{dr} = 0; \tag{13}$$

$$\begin{cases} C_{Ar} = 0 \text{ pour } r = r_m, \\ C_{Ar} = C_{Arc} \text{ pour } r = r_c, \end{cases} \tag{14}$$

$$\begin{cases} D_{Ac} \dfrac{dC_{Ac}}{dr} = k_{tA}(C_{A0} - C_{Ac}) \\ \qquad\qquad \text{pour } r = R, \\ C_{Ac} = C_{Arc} \text{ pour } r = r_c. \end{cases} \tag{15}$$

La concentration dans la zone de réaction est obtenue à l'aide des conditions à la limite (14) et de l'équation (12) :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc} \lambda_c \operatorname{sh} [M_{tr}(\lambda - \lambda_m)]}{C_{A0} \lambda \operatorname{sh} [M_{tr}(1 - \lambda_m)]}. \tag{16}$$

De l'équation (13) et les conditions (15) on obtient pour la zone de cendre :

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} \cdot \frac{\lambda_c}{\lambda} \cdot \frac{1 - \lambda + \lambda/N_{shc}}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{shc}} + \frac{1 - \lambda_c/\lambda}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{shc}}. \tag{17}$$

Pour les modèles intermédiaires, à la fin du deuxième stade ($\lambda_c = \lambda_{c2} = \lambda_{r2}$ et $\lambda_m = 0$) les équations (16) et (17) deviennent :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} \cdot \frac{\lambda_{c2} \operatorname{sh}[M_{tr}(\lambda - \lambda_{c2})]}{\lambda \operatorname{sh}[M_{tr}\lambda_{r2}]} \tag{18}$$

et

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} \cdot \frac{\lambda_{c2}}{\lambda} \cdot \frac{1 - \lambda + \lambda/N_{shc}}{1 - \lambda_{c2} + \lambda_{c2}/N_{shc}} + \frac{1 - \lambda_{c2}/\lambda}{1 - \lambda_{c2} + \lambda_{c2}/N_{shc}} \cdot \tag{19}$$

Le terme inconnu des deux dernières équations peut être calculé dans le cas du régime stationnaire, de l'égalité :

$$D_{Ar}\frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{\mathrm{d}r} = D_{Ac}\frac{\mathrm{d}C_{Ac}}{\mathrm{d}r} \cdot \tag{20}$$

On dérive les équations (18) et (19) et on les remplace en (20) en obtenant :

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \lambda_{c2} - \frac{\lambda_{c2}}{N_{shc}}\right)\left[M_{tr}\lambda_{c2}\operatorname{cth}(M_{tr}\lambda_{r2}) - 1\right]} \cdot \tag{21}$$

Le modèle intermédiaire simplifié a seulement deux stades de réaction, donc à la fin du deuxième stade $\lambda_{c2} = 0$ et $\lambda_{r2} = 0$. De l'équation (19) il en résulte $C_{Ac}/C_{A0} = 1$.

Les modèles intermédiaires hétérogènes, conformément au tableau 2, ont à la fin du stade $\lambda_{r2} = 0$. Le terme inconnu, C_{Arc}, de l'équation (19), peut être déterminé de l'équation:

$$D_{Ac}\frac{\mathrm{d}C_{Ac}}{\mathrm{d}r} = ak_v C_{B0} C_{Arc} \cdot \tag{22}$$

On remplace la constante de la vitesse de réaction par $k_v = k_s R/3$, on inclut 1/3 dans le coefficient stoéchiométrique a et après dérivation de l'équation (19) et substitution dans l'équation (22) on obtient la concentration dans la zone de réaction :

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{Tc}^2 \lambda_{c2}}{R}\left(1 - \lambda_{c2} + \frac{\lambda_{c2}}{N_{shc}}\right)} \cdot \tag{23}$$

Après le remplacement de la dernière équation dans l'équation (19) il en ressort la répartition de la concentration du réactant dans la couche à la fin du deuxième stade :

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A0}} = \frac{R/M_{Tc}^2\lambda_{c2}^2 + 1/\lambda_{c2} - 1/\lambda}{R/M_{Tc}^2\lambda_{c2}^2 + 1/\lambda_{c2} + 1/N_{shc} - 1} \cdot \tag{24}$$

La distribution de la concentration du réactant solide dans la zone de réaction s'obtient de l'équation :

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \left(\frac{C_B}{C_{B0}}\right)_{\tau_1} - \int_{\tau_1}^{\tau_{2r}} \frac{C_{Ar}}{C_{A0}}\, d\tau. \tag{25}$$

Après la substitution de l'équation (16) dans l'équation (25) il s'ensuit :

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\lambda_c \operatorname{sh}[M_{Tr}(\lambda - \lambda_m)]}{\operatorname{sh}[M_{Tr}(1 - \lambda_m)]}. \tag{26}$$

À la fin du deuxième stade, pour les modèles intermédiaires on obtient :

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\lambda_{c2} \operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda)}{\lambda \operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda_{r2})}. \tag{27}$$

Au modèle intermédiaire simplifié correspond $C_B = 0$ et dans ce cas (des modèles intermédiaires homogènes) l'épaisseur de la zone de réaction est zéro et la concentration du réactant solide varie instantanément de C_{B0} à zéro. La conversion du réactant solide résulte de :

$$x = 1 - \frac{\int_{\lambda_m}^{\lambda_c} \lambda^2 C_B\, d\lambda}{\int_0^1 \lambda^2 C_{B0}\, d\lambda} \tag{28}$$

sous la forme :

$$x = 1 - [\lambda_c^3 - (\lambda_c - \lambda_r)^3] + \frac{3\lambda_c}{M_{Tr}^2}\left[M_{Tr}\lambda_c \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_r) - \frac{M_{tr}(\lambda_c - \lambda_r)}{\operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda_r)} - 1\right] \tag{29}$$

À la fin du stade pour les modèles intermédiaires l'équation se simplifie à savoir :

$$x = 1 - \lambda_{c2}^3 + \frac{3\lambda_{c2}}{M_{Tr}^2}\left[M_{Tr}\lambda_{c2} \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_{c2}) - 1\right]. \tag{30}$$

La conversion, à la fin du stade, dans le cas du modèle intermédiaire simplifié, sera égale à 1. Pour les modèles intermédiaires la conversion est donnée par :

$$x = 1 - \lambda_{c2}^3. \tag{31}$$

Le temps de conversion est obtenu par la somme des temps correspondants à chaque stade :

$$\tau_{2r} = \tau_1 + \int_1^{\lambda_c} \frac{d\tau}{d\lambda_c} d\lambda_c . \tag{32}$$

En utilisant le procédé préconisé dans [4] on obtient :

$$\tau_{2r} = 1 + \frac{1}{N_{shr}} [M_{Tr} \operatorname{cth} (M_{Tr}\lambda_r) - 1] + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right) \ln \lambda_c +$$

$$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} (1 - \lambda_c) \left\{ \left[\frac{1 + \lambda_c}{2} \left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right) - 1 \right] M_{Tr} \operatorname{cth} (M_{tr}\lambda_r) - \right. \tag{33}$$

$$\left. - \left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right) \right\} .$$

Pour la fin du deuxième stade il en résulte :

a) Pour les modèles intermédiaires à $\lambda_m = 0$ et $\lambda_r = \lambda_{r2} = \lambda_{c2}$:

$$\tau_2 = 1 + \frac{1}{N_{shr}} [M_{Tr} \operatorname{cth} (M_{Tr}\lambda_{r2} - 1] + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right) \ln \lambda_{c2} +$$

$$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} (1 - \lambda_{c2}) \left\{ \left[\frac{1 + \lambda_{c2}}{2} \left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right) - 1 \right] M_{Tr} \operatorname{cth} (M_{Tr}\lambda_{r2}) - \right. \tag{34}$$

$$\left. - \left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right) \right\} .$$

b) Pour le modèle intermédiaire simplifié $\lambda_m = 0$, $\lambda_r = 0$ et le temps τ_2 sera calculé pour une conversion très grande quand $\lambda_{r2} \to 0$ et $\lambda_{c2} \to 0$.

c) Pour les modèles intermédiaires hétérogènes on calcule τ_2 pour une valeur de λ_{r2} très proche de zéro.

4.3. Troisième stade

Au troisième stade la réaction découlera soit selon le modèle homogène, soit celui hétérogène. La granule contient la zone de cendre et la zone de réaction ou, quand la réaction a lieu sur une surface, la zone de cendre et la zone du milieu non-réactionné.

Le profil de la concentration du réactant gazeux dans la zone de cendre et la zone de réaction pour les modèles intermédiaires est calculé à l'aide des équations (12) et (13) et les conditions à la limite (14) et (15), avec une modification. La première condition de (14) sera remplacée par $dC_{Ar}/dr = 0$ à $r = 0$. Par la résolution des équations on obtient pour la zone de réaction :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} \cdot \frac{\lambda_c}{\lambda} \cdot \frac{\operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda)}{\operatorname{sh}(M_{tr}\lambda_c)} \tag{35}$$

et pour la zone de cendre :

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} \cdot \frac{\lambda_c}{\lambda} \cdot \frac{1-\lambda+\lambda/N_{shc}}{1-\lambda_c+\lambda_c/N_{shc}} + \frac{1-\lambda_c/\lambda}{1-\lambda_c+\lambda_c/N_{shc}}. \tag{36}$$

Dans les deux équations $\lambda_c < \lambda < 1$ et $\lambda_c > \lambda_{c2}$.

La concentration à la surface de séparation entre les zones est obtenue en remplaçant les dérivées des équations (35) et (36) dans (20) :

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1-\lambda_c+\frac{\lambda_c}{N_{shc}}\right)[M_{Tr}\lambda_c \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_c)-1]}. \tag{37}$$

Conformément aux modèles intermédiaires-hétérogènes $\lambda_r = 0$ et $\lambda_{c2} < \lambda_c < 0$. La concentration dans la zone de réaction est donnée par l'équation:

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+\frac{M_{Tc}^2\lambda_c}{R}\left(1-\lambda_c+\frac{\lambda_c}{N_{shc}}\right)} \tag{38}$$

et dans la zone de cendre par la l'équation (36).

La distribution de la concentration du réactant solide pour les modèles intermédiaires peut être calculée à l'aide de la relation :

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \left(\frac{C_B}{C_{B0}}\right)_{\tau_2} - \int_{\tau_2}^{\tau_{3r}} \frac{C_{Ar}}{C_{A0}}\,d\tau. \tag{39}$$

Après la substitution de l'équation (35) en (39) il en résulte :

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\lambda_c \operatorname{sh}(M_{tr}\lambda)}{\lambda \operatorname{sh}(M_{tr}\lambda_c)}. \tag{40}$$

On détermine la conversion avec la relation :

$$x = 1 - \frac{\int_0^{\lambda_c} \lambda^2 C_B\,d\lambda}{\int_0^1 \lambda^2 C_{B0}\,d\lambda}. \tag{41}$$

En remplaçant l'équation (40) et (41) et après intégration on obtient :

$$x = 1 - \lambda_c^3 + \frac{3\lambda_c}{M_{Tr}^2}[M_{Tr}\lambda_c \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_c) - 1]. \tag{42}$$

Pour les modèles intermédiaires-hétérogènes la conversion est donnée par :

$$x = 1 - \lambda_c^3. \tag{43}$$

Le temps de conversion dans le troisième stade de la réaction peu être calculé à l'aide de la relation :

$$\tau_{3r} = \tau_2 + \int_{\lambda_{c2}}^{\lambda_c} \frac{d\tau}{d\lambda_c} d\lambda_c. \tag{44}$$

Pour les modèles intermédiaires il s'ensuit :

$$\tau_{3r} = \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\left[1 + \ln \frac{\lambda_c \operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda_{c2})}{\lambda \operatorname{sh}(M_{Tr}\lambda_c)}\right] + \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right)(\lambda_{c2}^2 - 1) \times$$

$$\times M_{Tr} \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_{c2}) + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \lambda_c + \frac{\lambda_c}{N_{sh\ c}}\right) M_{Tr}\lambda_c \operatorname{cth}(M_{Tr}\lambda_c) + \tag{45}$$

$$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right)\left[\lambda_c - \frac{M_{Tr}^2}{3}(\lambda_{c2}^2 - \lambda_c^3)\right] + \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} M_{Tr}^2 (\lambda_{c2}^2 - \lambda_c^2).$$

Le temps de conversion pour les modèles intermédiaires-hétérogènes est donné par la relation :

$$\tau_{3r} = \tau_2 + \int_{\lambda_{c2}}^{\lambda_c} \frac{C_{A0}}{C_{Arc}} d\lambda_c;$$

on obtient :

$$\tau_{3r} = \tau_2 + (\lambda_{c2} - \lambda_c) + \frac{M_{Tc}^2}{2R}(\lambda_{c2}^2 - \lambda_c^2) - \frac{M_{Tc}^2}{3R}\left(1 - \frac{1}{N_{shc}}\right)(\lambda_{c2}^3 - \lambda_c^3). \tag{47}$$

5. Conclusions

Dans un travail antérieur [4] on a élaboré le modèle intermédiaire et l'on a calculé la repartition des concentrations des réactants dans le granule, la conversion et le temps de conversion. Une réaction non-catalytique solide — gaz peut découler selon le modèle intermédiaire lorsque la vitesse de la réaction chimique et de la diffusion sont approximativement du même ordre de grandeur. Pendant le processus, compte tenu que la résistance de

diffusion croît et la concentration du réactant gazeux diminue, le rapport entre les vitesses des processus élémentaires peut se modifier et la réaction aura lieu selon l'un des modèles mixtes, décrit dans l'ouvrage.

Les modèles intermédiaires sont également valables, dans les conditions données, pour les granules avec une distribution uniforme de la porosité. Le mécanisme d'une réaction pour laquelle les vitesses des processus élémentaires sont très différentes comme ordre de grandeur peut découler selon un modèle mixte si la porosité du granule varie en fonction du rayon. Une distribution radiale non-uniforme de la porosité se traduit par une forte variation de la vitesse de diffusion par rapport au rayon du granule, donc par la modification de l'épaisseur de la zone de réaction. Par exemple, un granule dont la porosité décroît vers l'intérieur peut réactionner conformément au modèle intermédiaire-hétérogène.

L'épaisseur de la zone de réaction dépend du rapport entre la vitesse de diffusion du réactant gazeux dans cette zone et la vitesse de la réaction chimique. Une réaction dont le processus élémentaire déterminant est la réaction chimique aura lieu d'après le modèle homogène. Si la diffusion par le film limite extérieur est déterminante, la réaction peut découler selon le modèle hétérogène, intermédiaire, homogène ou bien selon un modèle mixte. Dans le dernier cas il est difficile de mettre en évidence par voie expérimentale le mécanisme de la réaction. Nous avons imaginé une technique expérimentale à l'aide de laquelle nous espérons pouvoir prouver l'existence des divers modèles et vérifier les résultats des calculs effectués.

Notations

a — coefficient stoéchiométrique, [adimensionnel],

C_A — concentration du réactif gazeux, [mol/L^3],

C_{A0} — dans la masse de la phase gazeuse, [mol/L^3],

C_{Ac} — dans la couche de cendre, [mol/L^3],

C_{Ar} — dans la zone de réaction, [mol/L^3],

C_{Arc} — à l'interface entre la zone de réaction et celle de cendre, [mol/L^3],

C_{Ar} — à la surface du granule, [mol/L^3],

C_B — concentration du réactif solide, [mol/L^3],

C_{B0} — concentration initiale, [mol/L^3],

D_A — coefficient effectif de diffusion, [L^2/T],

D_{Ac} — dans la couche de cendre, [L^2/T],

D_{Ar} — dans la zone de réaction, [L^2/T],

k_{tA} — coefficient de transfert de masse à travers la couche limite extérieure, [L/T],

k_v — constante de vitesse de réaction rapportée au volume, [L^3/mol T],

k_s — constante de vitesse de réaction rapportée à la surface, [L^4/mol T],

$M_{Tc} = R\sqrt{ak_vC_{B0}/D_{Ac}}$ — module de Thiele pour la zone de cendre,

$M_{Tr} = R\sqrt{ak_vC_{B0}/D_{Ar}}$ — module de Thiele pour la zone de réaction,

$N_{shc} = k_{tA} R/D_{Ac}$ — nombre fictif de S h e r w o o d pour la zone de cendre, [adimensionnel],

$N_{shr} = k_{tA} R/D_{Ar}$ — nombre fictif de S h e r w o o d pour la zone de réaction, [adimensionnel],

r — distance depuis le centre de la sphère, [L],

r_c — rayon à la limite entre la zone de cendre et celle de réaction, [L],

r_m — rayon à la limite entre le centre non-réactionnel et la zone de réaction,[L],

r_A — vitesse de réaction pour le réactif gazeux, [mol/L^{3}T],

r_B — vitesse de réaction pour le réactif solide, [mol/L^{3}T],

r_r — vitesse de réaction totale, [mol/L^{3}T],

r_d — vitesse de diffusion dans la zone de réaction, [mol/L^{3}T],

R — rayon du granule, [L],

t — temps, [T],

t_{1r}, t_{2r}, t_{3r} — temps courant, correspondant aux trois stades de réactions, [T].

t_1, t_2, t_3 — temps total correspondant aux trois stades de réaction, [T],

x — conversion de réactif solide

δ_c — épaisseur de la zone de cendre, [L],

δ_f — épaisseur fictive de la zone de réaction, [L],

δ_r — épaisseur de la zone de réaction, [L],

τ — temps adimensionnel,

$\tau_{1r}, \tau_{2r}, \tau_{3r}$ — temps courant respectif pour les trois stades de réaction, [adimensionnel],

τ_1, τ_2, τ_3 — temps total respectif pour les trois stades de réaction, [adimensionnel],

$\lambda = r/R$,

$\lambda_c = r_c/R$,

$\lambda_{c'} = \delta_c/R$,

$\lambda_m = r_m/R$,

$\lambda_r = \delta_r/R$ — épaisseur relative de la zone de réaction, [adimensionnelle].

Reçue le 3 septembre 1971

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Macromolécules naturelles
et synthétiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Y a g i S., K u n i i D., *Fifth Symposium* (International) *on Combustion*. Reinhold, New York, 231 (1955).
2. I s c h i d a M., W e n C.Y., A.I. Ch. E.J, **14**, 311 (1968).
3. A u s m a n J. M., W a t s o n C.C., Chem. Eng. Sci., **17**, 323 (1962).
4. T u d o s e R. Z., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVI (XX)**, *1-2*, 241 (1970).
5. W e n C.Y., Ind. Eng. Chem., **60**, *9*, 34 (1968).
6. W e n C.Y., W a n g S.C., Ind. Eng. Chem, 62, *8*, 30 (1970).
7. T u d o s e R. Z., Génie Chimique, **104**, *2*, 236 (1971).
8. T u d o s e R. Z., Rev. Chim. (Bucarest), **XXI**, *4*, 231 (1970).

MODELE MIXTE PENTRU REACŢII NECATALITICE SOLID – GAZ

(Rezumat)

Se descriu cîteva posibilităţi după care poate decurge o reacţie chimică eterogenă. Modelele au fost denumite *mixte* întrucît de la un stadiu la altul modelul după care decurge procesul se modifică.

Se realizează o sistematizare a tuturor modelelor cu ajutorul cărora se poate explica mecanismul reacţiilor chimice necatalitice eterogene.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 661.424.3 ; 661. 521

OBȚINEREA CONCOMITENTĂ A SULFATULUI DE SODIU ȘI A CLORURII DE AMONIU (II)

DE

C. CALISTRU, I. CURIEVICI și CORNELIA LEONTE

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat o metodă pentru obținerea concomitentă a clorurii de amoniu și a sulfatului de sodiu, preconizîndu-se astfel posibilitatea valorificării simultane a clorurii de sodiu, a deșeurilor de sulfat de amoniu și chiar a fosfoghipsului. Se obține clorura de amoniu care, prin metodele actuale, poate fi transformată în clor și amoniac [2], [3] și sulfatul de sodiu care reprezintă materia primă pentru o gamă largă de compuși ai sulfului [4].

Cercetările experimentale efectuate au permis stabilirea condițiilor de realizare a unui ciclu închis de cristalizare a clorurii de amoniu și a sulfatului de sodiu, cu fixarea intervalelor de temperatură și concentrație care pot fi folosite.

În lucrarea de față se studiază posibilitatea obținerii clorurii de amoniu și a sulfatului de sodiu, în cazul procesului ciclic, utilizînd metoda cu sare intermediară, în scopul măririi productivității ciclului de separare.

Metoda cu sare intermediară a fost propusă de Gluud și Löpmann pentru industria sodei amoniacale și constă în introducerea în soluția corespunzătoare unui sistem de dublu schimb, a unei sări cu ion comun, denumită în mod obișnuit sare intermediară, care este totdeauna mai solubilă decît celelalte săruri din sistem. Se realizează, în acest mod, o concentrație mărită în soluție și, ca urmare, un randament mai ridicat în cursul separării.

Apreciind că această metodă se poate aplica, cu aceleași avantaje, la toate reacțiile de dublu schimb care au loc în soluții apoase, în această lucrare s-a aplicat metoda cu sare intermediară la sistemul :

$$2NaCl + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2NH_4Cl + Na_2SO_4,$$

utilizîndu-se în calitate de sare intermediară azotatul de amoniu, respectiv de sodiu.

2. Partea experimentală

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea compozițiilor soluțiilor și cantităților de sare intermediară care se pot adăuga astfel încît în fiecare etapă să se separe cu randament maxim numai sarea corespunzătoare, fără o creștere apreciabilă a intervalului de temperatură.

Experiențele au fost întreprinse într-o instalație pentru cercetarea echilibrului procesului de cristalizare, analiza chimică a soluțiilor și a precipitatelor efectuîndu-se prin metodele chimice obișnuite.

Pentru stabilirea creșterii productivității ciclului de separare la folosirea sării intermediare, rezultatele experimentale obținute s-au comparat cu acelea corespunzătoare ciclului simplu, stabilite prin calcul pe diagrama pătratică construită după datele lui C. A. Rivett [5].

În vederea obținerii compoziției soluțiilor inițiale care conțin sarea intermediară, s-au adoptat soluțiile (1′) și (2′), redate în tabelul 1, care reprezintă soluțiile finale ale ciclului simplu elaborat de P. A. Belopolski [6] și efectuat între temperaturile 25° și 80°C.

Tabelul 1

Soluția (1′)	Soluția (2′)
Na_2 — 0,0861 moli	Na_2 — 0,0861 moli
$(NH_4)_2$ — 0,2139 moli	$(NH_4)_2$ — 0,1173 moli
Cl_2 — 0,2352 moli	Cl_2 — 0,1386 moli
SO_4 — 0,0648 moli	SO_4 — 0,0648 moli
H_2O — 2,1660 moli	H_2O — 2,1660 moli

Efectuarea ciclului presupune separarea sărurilor în două etape și anume, la temperaturi ridicate separarea sulfatului de sodiu iar la temperaturi coborîte separarea clorurii de amoniu. Pentru obținerea soluției corespunzătoare etapei de separare a sulfatului de sodiu în soluția (2′) s-au adăugat succesiv cantități crescînde de azotat de sodiu iar pentru obținerea soluției corespunzătoare etapei de separare a clorurii de amoniu s-au adăugat aceleași cantități de azotat de amoniu în soluția (1′). În soluțiile astfel obținute s-au introdus cantitățile corespunzătoare ale reactanților, clorură de sodiu și sulfat de amoniu. Prin încercări experimentale, urmate de calculul randamentului ciclului, s-a stabilit că în etapa separării clorurii de amoniu trebuie să se adauge numai o parte din clorura de sodiu, în timp ce în etapa separării sulfatului de sodiu se adaugă restul cantității de clorură de sodiu și întreaga cantitate de sulfat de amoniu. Schema propusă a ciclului este redată în fig. 1.

Prin adaosul sării intermediare sistemul se comportă ca și cum i s-ar adăuga o cantitate de apă, devenind mai diluat. S-a constatat experimental că la adaosul sării intermediare în soluția (2′), soluția obișnuită nu

mai este saturată în sulfat de sodiu. Pentru a asigura condițiile de separare a sulfatului de sodiu, soluția care conține sarea intermediară s-a adus din nou la saturație în sulfat de sodiu, fără adaos din exterior, prin ridicarea temperaturii la valori corespunzătoare cantităților de sare intermediară adăugate. Valorile obținute ale temperaturilor sînt indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

Compoziția soluției inițiale moli	Nr. probei	Cantitatea de sare intermediară adăugată moli/100 moli sare inițială	Temperatura de saturație °C
Na_2 — 0,0861 $(NH_4)_2$ — 0,1173 Cl_2 — 0,1386 SO_4 — 0,0648 H_2O — 2,1660	1 2 3 4	1,7 3,4 6,8 11,9	81 83 85 98

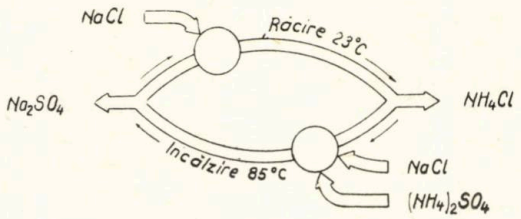


Fig. 1. — Schema propusă a ciclului.

În mod analog, pentru a asigura condiții de separare a clorurii de amoniu, soluția obișnuită, după adaosul sării intermediare în soluția (2′), s-a adus la saturație, fără adaos din exterior, prin răcire la temperaturi de asemenea corespunzătoare cantităților de sare intermediară introduse. Valorile obținute sînt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

Compoziția soluției inițiale moli	Nr. probei	Cantitatea de sare intermediară adăugată moli/100 moli sare inițială	Temperatura de saturație °C
Na_2 — 0,0861 $(NH_4)_2$ — 0,2139 Cl_2 — 0,2352 SO_4 — 0,0648 H_2O — 2,1660	1 2 3 4	1,7 3,4 6,8 11,8	24,5 24,0 23,0 18,0

Se exemplifică, în continuare, schema procesului ciclic la adaosul unei cantități de sare intermediară de 0,0200 moli pentru 0,3 moli sare inițială în soluție (6,8 moli/100 moli sare inițială în soluție.)

În soluția inițială care conține 0,200 moli sare intermediară (NH_4NO_3) se adaugă 0,0200 moli Na_2Cl_2 obținîndu-se sistemul din care urmează să se separe clorura de amoniu. Deci :

Na_2 — 0,0861 moli
$(NH_4)_2$ — 0,2339 moli
Cl_2 — 0,2352 moli
SO_4 — 0,0648 moli
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli

+ 0,0200 moli Na_2Cl_2 = adăugat

Na_2 — 0,1061 moli
$(NH_4)_2$ — 0,2339 moli
Cl_2 — 0,2552 moli
SO_4 — 0,0648 moli
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli

În vederea separării clorurii de amoniu, sistemul se răcește, conform valorilor indicate în tabelul 3, pînă la temperatura de 23°C. Rezultă :

Na_2 — 0,1061 moli
$(NH_4)_2$ — 0,2339 moli
Cl_2 — 0,2552 moli
SO_4 — 0,0648 moli
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli

= 0,1166 moli $(NH_4)_2Cl_2$ + separat

Na_2 — 0,1061 moli
$(NH_4)_2$ — 0,1173 moli
Cl_2 — 0,1386 moli
SO_4 — 0,0648 moli
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli

În vederea separării sulfatului de sodiu în această soluție, la temperatura de 85°C se introduce restul de clorură de sodiu și sulfatul de amoniu. Se obține :

Na_2 — 0,1061 moli
$(NH_4)_2$ — 0,1173 moli
Cl_2 — 0,1386 moli
SO_4 — 0,0648 moli
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli

0,0966 moli Na_2Cl_2
+ 0,1166 moli $(NH_4)_2SO_4$ = adăugat

Na_2 — 0,0861 moli
$(NH_4)_2$ — 0,2239 moli
Cl_2 — 0,2352 moli
SO_4 — 0,0648 moli +
$(NO_3)_2$ — 0,0200 moli
H_2O — 2,1660 moli
+ 0,1166 moli Na_2SO_4 separat

Din datele prezentate se observă că în urma separării sulfatului de sodiu s-a refăcut soluția inițială și ciclul poate reîncepe.

Datele obținute experimental, la verificarea ciclului în cele două etape și pentru cantitățile menționate de adaos, sînt prezentate în tabelul 4.

Din tabelul 4 se constată că productivitatea maximă a ciclului, pentru ambele săruri, se realizează la un adaos de 6,8 moli sare intermediară pentru 100 moli sare inițială în soluție, cu o creștere a intervalului de temperatură față de ciclul simplu, cu numai 7°C.

Astfel, în ciclul simplu, în intervalul de temperatură 25°...80°C, se separă cîte 32,2 moli clorură de amoniu și sulfat de sodiu pentru 100 moli sare inițială în soluție în timp ce în ciclul cu 6,8 moli azotat se separă în intervalul de temperatură 23° ... 85°C cîte 38,8 moli clorură de amoniu și sulfat de sodiu pentru 100 moli sare inițială în soluție. Aceasta reprezintă o creștere a productivității ciclului cu 20,7%.

Tabelul 4

Cantitatea de azotat adăugată moli/100 moli sare inițială	Sarea separată moli		Temperatura de separare °C
	NH_4Cl	Na_2SO_4	
1,7	5,42	—	24,5
1,7	—	7,19	81,0
3,4	5,67	—	24,0
3,4	—	7,51	83,0
6,8	6,25	—	23,0
6,8	—	8,31	85,0
11,9	7,29	—	18,0
11,9	—	4,39	98,0

3. Concluzii

S-a aplicat procedeul cu sare intermediară pentru realizarea procesului ciclic de obținere a clorurii de amoniu și sulfatului de sodiu, utilizîndu-se ca sare intermediară azotatul.

S-au stabilit compozițiile soluțiilor inițială și finală, temperaturile la care se efectuează separarea sărurilor, precum și proporția de sare intermediară care trebuie adăugată pentru a se realiza o productivitate maximă a întregului ciclu.

S-a constatat că, pentru compozițiile stabilite, la o lărgime a intervalului de temperatură cu numai 7°C, se obține o creștere a productivității ciclului cu 20,7%.

Primită la 25 septembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice
și
Catedra de tehnologie chimică generală

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C., Curievici I., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iași, XVII (XXI), *1-2*, s. II, 49 (1971).
2. Посторонко А. И. и сотр., Хим. пром., *5*, 52 (1968).
3. Jarzebowska J. u.a., Chemik, **20**, *12*, 448 (1967).
4. Позин М. Е., *Технология минеральных солей*. Госхимиздат, М., 1971.
5. Rivett C. A., J. Chem. Soc., **121**, 383 (1922).
6. Белопольский А. П., Спунт К. Я., ЖПХ, **18**, *11—12*, 628 (1945).

OBTENTION CONCOMITANTE DU SULFATE DE SODIUM ET DU CHLORURE D'AMMONIUM (II)

(Résumé)

On étudie la possibilité de l'obtention du sulfate de sodium et du chlorure d'ammonium par un processus cyclique, en utilisant la méthode du sel intermédiaire en vue d'augmenter la productivité du cycle de cristallisation.

On a établi les compositions des solutions initiale et finale, les températures de séparation des sels et la proportion de sel intermédiaire qui doit être ajoutée pour réaliser une productivité maxima du cycle entier.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C, Z. 66.096.5 ; 669.28

STUDIUL HIDRODINAMICII STRATULUI FLUIDIZAT ÎN CONDIȚIILE FLUIDIZĂRII CONCENTRATULUI DE MOLIBDENIT*)

DE

C. CALISTRU, I. GRIGORIU și ILIE SIMINICEANU

1. Introducere

Datorită avantajelor pe care le prezintă, stratul fluidizat constituie unul dintre cele mai răspîndite procedee de contactare a fazelor reactant în sistemele eterogene solid — fluid.

Realizarea la scară industrială a contactului dintre fazele reactant prin folosirea stratului fluidizat necesită cercetări de mare profunzime asupra hidrodinamicii acestui model de contactare.

Calculul proceselor chimice industriale care au loc în stratul fluidizat, descrierea lor matematică, nu pot fi făcute fără cunoașterea stratului fluidizat.

Parametrii care influențează hidrodinamica stratului fluidizat sînt următorii: a) proprietățile solidului: diametrul particulelor (d_p), densitatea solidului (ρ_s), forma particulelor; b) caracteristicile gazului: densitatea (ρ_g), vîscozitatea (μ) și viteza gazului (w_g, w_{mf}, w_f); c) tipul constructiv și dimensiunile reactorului: forma geometrică a secțiunii, raportul H/D, tipul dispozitivului de distribuție a gazului; d) proprietățile stratului fluidizat: căderea de presiune (Δp), densitatea (ρ_{sf}), vîscozitatea (μ_{sf}), porozitatea (ε).

După cum se observă, cei mai importanți parametri hidrodinamici ai stratului fluidizat depind de proprietăți cu totul specifice sistemului concret studiat. În același timp nivelul actual de teoretizare a fenomenelor care au loc în strat fluidizat nu permite aplicarea fără rezerve a ecuațiilor existente în literatură pentru orice caz concret. Rezultă deci necesitatea determinării pe modele a celor mai importanți parametri, utili în proiectarea unei instalații industriale. Noi am determinat următorii parametri pentru fluidizarea concentratului de molibdenit: a) viteza minimă de fluidizare (w_{mf}); b) viteza de fluidizare (w_f); c) înălțimea stratului fluidizat (H_{sf}); d) densitatea stratului fluidizat (ρ_{sf}); e) porozitatea stratului fluidizat (ε); f) constanta vitezei de elutriere (k).

*) Prezentată la sesiunea științifică jubiliară „700 ani de activitate minieră în bazinul Băița—Bihor, orașul dr. P. Groza", 8—10 octombrie 1970.

2. Metodica cercetării experimentale

În fig. 1 este reprezentată instalația folosită pentru efectuarea măsurătorilor necesare la determinarea mărimilor : w_{mf}, w_f, H_{sf}, ρ_{sf}, ε. Drept modele geometrice s-au folosit trei tuburi de sticlă *6*, cu diametrele de 45, 65 și respectiv 80 mm. La partea inferioară, fiecare tub de sticlă este prevăzut cu un dispozitiv conic *8* de distribuție a aerului. Debitul de aer s-a măsurat cu ajutorul unui rotametru *3* iar căderea de presiune în strat cu ajutorul manometrelor *4* și *5*.

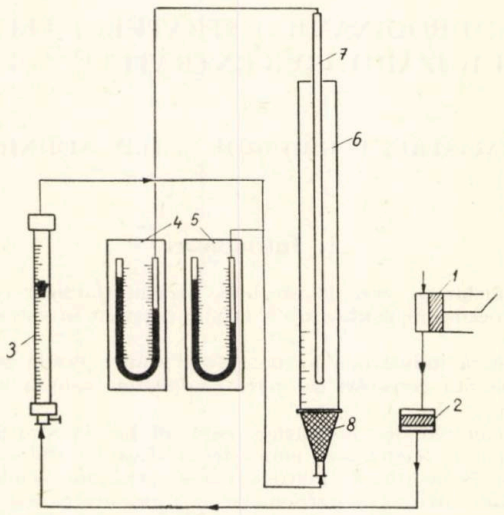


Fig. 1. — Schema instalației de fluidizare.

Pentru măsurarea variației presiunii statice, funcție de înălțimea stratului fluidizat, s-a folosit sonda *7*.

Drept material de fluidizare s-a folosit atît concentratul de molibdenit cît și material prăjit. Granulometria concentratului și a materialului oxidat este prezentată în tabelul 1.

Deoarece s-a constatat că spectrul granulometric al materialului primar nu suferă schimbări importante în urma oxidării, experiențele s-au efectuat asupra acelorași clase granulometrice atît la molibdenit, cît și la prăjit și anume pentru cele predominante (clasele 2, 3, 4, 5 din tabelul 1), cît și pentru amestecul polidispers.

În primul rînd s-au trasat diagramele variației căderii de presiune în strat (Δp) cu viteza gazului (w_g), pentru sorturile de material menționate mai sus, folosind pe rînd unul din cele trei modele geometrice ($D_1 = 44$ m, $D_2 = 65$ mm, $D_3 = 80$ mm).

Tabelul 1

Spectrul granulometric al concentratului

Nr.	Fracția	Proporția procentuală %	Observații
1.	$\varnothing < 0{,}315$	1,4	
2.	$0{,}2 < \varnothing < 0{,}315$	7,3	
3.	$0{,}1 < \varnothing < 0{,}2$	38,7	aceleași valori s-au obținut și pentru concentratul prăjit
4.	$0{,}09 < \varnothing < 0{,}1$	9,6	
5.	$0{,}07 < \varnothing < 0{,}09$	13,1	
6.	$0{,}063 < \varnothing < 0{,}07$	11,5	
7.	$\varnothing < 0{,}063$	18,4	

În continuare s-a determinat experimental variația presiunii statice cu înălțimea stratului fluidizat, la diferite viteze de fluidizare. Căderea de presiune (Δp) la diferite înălțimi ale stratului fluidizat s-a determinat cu sonda *7* și manometrul diferențial *4*. Pentru fiecare viteză a gazului, înălțimea stratului corespunde palierului de pe curba $\Delta p - H$.

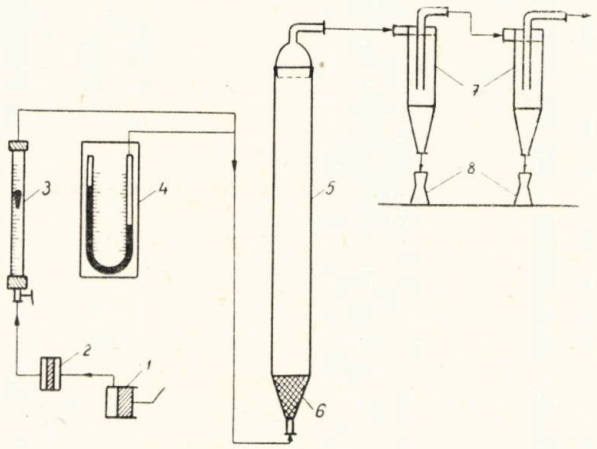


Fig. 2. — Schema instalației pentru determinarea constantei de elutriere.

În final s-au efectuat experiențe în vederea determinării constantei de elutriere pentru diferite viteze de fluidizare la un amestec de două granulații extreme. Valorile constantei vitezei de elutriere sînt absolut necesare în proiectarea reactorului de fluidizare și a ciclonului. Deoarece aceste valori nu se găsesc date în literatură pentru sistemul cercetat, s-a impus efectuarea unor cercetări proprii. Instalația de lucru folosită este reprezentată în fig. 2.

Metodica de lucru s-a stabilit pornind de la ecuația :

$$\bar{x}_2 = \bar{x}_2^0 \, e^{-k\tau}, \tag{1}$$

unde : $\bar{x}_2$ — fracția masică a componentului mărunt din strat la un moment dat, $\bar{x}_2^0$ — fracția masică a componentului mărunt din stratul fix inițial, k — constanta vitezei de elutriere, τ — timpul.

Prin logaritmare ecuația (1) devine :

$$\ln \frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_2^0} = -k\tau. \tag{2}$$

Panta dreptei reprezentate de ecuația (2) constituie tocmai valoarea constantei de elutriere pentru o anumită viteză de fluidizare și o anumită înălțime a spațiului liber. Deoarece $\bar{x}_2^0 = \text{const.}$, experiențele au constat în determinarea variației mărimii $\bar{x}_2$ funcție de timp. Mărimile $\bar{x}_2$, $\bar{x}_2^0$ se pot exprima funcție de cantități măsurabile direct prin relații de forma :

$$\bar{x}_2^0 = \frac{m_2^0}{m_T^0}, \tag{3}$$

$$\bar{x}_2 = \frac{m_2^0 - m_2^{antr}}{m_T^0 - (m_1^{antr} + m_2^{antr})}. \tag{4}$$

Practic, s-au determinat mărimile m_2^{antr} și m_1^{antr} prin cîntărirea materialului antrenat în cicloanele 7, la diferite momente ale fluidizării.

3. Interpretarea rezultatelor experimentale

Pe baza datelor experimentale obținute s-au trasat diagramele $\Delta p = f(w_g)$ pentru fiecare granulație și pentru amestecul polidispers. În fiecare model hidrodinamic înălțimea stratului fix (H_0) a respectat condiția $H_0/D = 1$. În prealabil s-au trasat diagramele $\Delta p = f(w_g)$ în tuburile goale, pentru determinarea căderii de presiune în dispozitivele de distribuție. Minimul de pe diagrama rezultantă indică viteza minimă de fluidizare reală, eliminîndu-se astfel influența sitelor și a umpluturii de omogenizare. Rezultatele experimentale au fost reprezentate în diagrame de tipul celor redate în fig. 3.

În tabelul 2 sînt prezentate în mod sintetic rezultatele experimentale comparativ cu cele rezultate din calcul, folosind unele ecuații existente în literatură [1], [4].

În fig. 4 sînt redate rezultatele experimentale referitoare la variația presiunii statice cu înălțimea stratului fluidizat, în condițiile fluidizării amestecului polidispers. Pe baza acestor diagrame s-a calculat înălțimea (H_{sf}), densitatea (ρ_{sf}) și porozitatea stratului fluidizat (ε).

Valorile obținute pentru amestecul polidispers sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

Valorile vitezei minime de fluidizare, calculate și experimentale

Materialul	Clasa granulometrică mm	Diametrul mediu mm	Valori calculate ms^{-1} după relația (I)	după relația (II)	după relația (III)	după relația (IV)	Valori experimentale ms^{-1} $D_t = 4{,}4.10^{-2}$m	$D_t = 6{,}5.10^{-2}$m	$D_t = 8{,}0.10^{-2}$m	Media
Concentrat neprăjit	$0{,}1 < \varnothing < 0{,}2$	0,150	$6{,}66.10^{-2}$	$4{,}91.10^{-2}$	$7{,}84.10^{-2}$	$3{,}84.10^{-2}$	$4{,}12.10^{-2}$	$2{,}10.10^{-2}$	$2{,}15.10^{-2}$	$2{,}79.10^{-2}$
	$0{,}09 < \varnothing < 0{,}1$	0,095	$2{,}67.10^{-2}$	$1{,}96.10^{-2}$	$3{,}14.10^{-2}$	$1{,}53.10^{-2}$	$2{,}93.10^{-2}$		$1{,}66.10^{-2}$	$2{,}29.10^{-2}$
	$0{,}071 < \varnothing < 0{,}09$	0,080	$1{,}89.10^{-2}$	$1{,}39.10^{-2}$	$2{,}23.10^{-2}$	$1{,}09.10^{-2}$	$2{,}38.10^{-2}$		$1{,}33.10^{-2}$	$1{,}85.10^{-2}$
	amestec	0,10	$2{,}96.10^{-2}$	$2{,}18.10^{-2}$	$3{,}48.10^{-2}$	$1{,}70.10^{-2}$	$3{,}47.10^{-2}$		$1{,}94.10^{-2}$	$2{,}70.10^{-2}$
Concentrat prăjit	$0{,}1 < \varnothing < 0{,}2$	0,150	$6{,}66.10^{-2}$	$4{,}91.10^{-2}$	$7{,}84.10^{-2}$	$3{,}83.10^{-2}$	$4.21.10^{-2}$		$2{,}05.10^{-2}$	$3{,}13.10^{-2}$
	$0{,}09 < \varnothing < 0{,}1$	0,095	$2{,}67.10^{-2}$	$1{,}96.10^{-2}$	$3{,}14.10^{-2}$	$1{,}53.10^{-2}$	$3{,}12.10^{-2}$			$3{,}12.10^{-2}$
	amestec	0,10	$2{,}96.10^{-2}$	$2{,}18.10^{-2}$	$3{,}48.10^{-2}$	$1{,}70.10^{-2}$	$4{,}02.10^{-2}$		$2{,}32.10^{-2}$	$3{,}17.10^{-2}$

(I) $w_{mf} = \dfrac{0{,}00125\ (\rho_s - \rho_f)^{0,9}\ \rho_f^{0,1}}{\mu_f}\ gd_p^2$ — ecuația Miller și Logwinuk

(II) $w_{mf} = \dfrac{(\rho_s - \rho_f)\ gd_p^2}{1.300\ \mu}$ — ecuația Ergun

(III) $w_{mf} = \dfrac{0{,}00123\ (\rho_s - \rho_f)\ gd_p^2}{\mu}$ — ecuația van Heerden și van Krevelen

(IV) $w_{mf} = \dfrac{0{,}000606\ (\rho_s - \rho_f)\ gd_p^2}{\mu}$ — ecuația Wen — Yu.

Tabelul 3

Caracteristicile stratului fluidizat pentru amestecul polidispers

V_τ, [l/h]	3 000	4 000	5 000	7 000
p, [N/m^2]	1 866,2	2 132,2	2 255,1	2 799,3
H_{sf}, [m]	0,100	0,150	0,200	0,250
ρ_{sf}, [kg/m^3]	1 890	1 460	1 270	1 140
ε, [m^3/m^3]	0,620	0,707	0,745	0,770

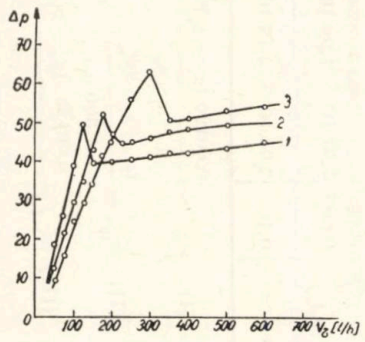
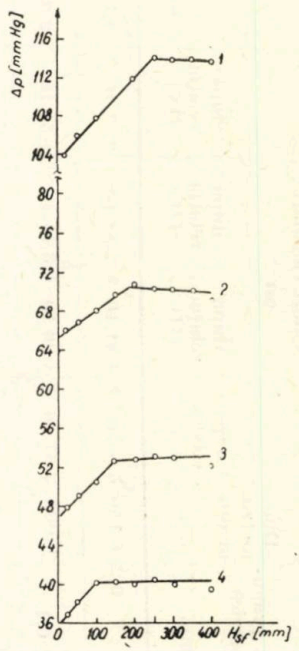


Fig. 3. — Variaţia căderii de presiune, funcţie de viteza gazului:

1 — $0{,}071 < \varnothing < 0{,}09$,
2 — $0{,}09 < \varnothing < 0{,}1$,
3 — $0{,}1 < \varnothing < 0{,}2$;
$D_t = 44$ mm, $H_0 = 44$ mm.



Fig, 4. — Variaţia presiunii cu înălţimea stratului fluidizat:

1 — $V_\tau = 7\,000$ l/h,
2 — $V_\tau = 5\,000$ l/h
3 — $V_\tau = 4\,000$ l/h
4 — $V_\tau = 3\,000$ l/h,

Datele obținute în experiențele efectuate cu scopul determinării constantei vitezei de elutriere s-au reprezentat sub forma diagramelor din fig. 5.

Din diagramele reprezentate în fig. 6 s-au calculat constantele vitezei de elutriere funcție de viteza de fluidizare.

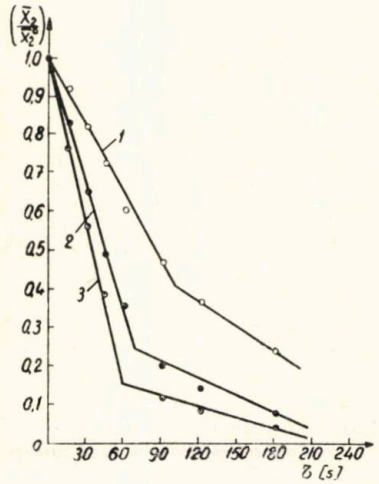


Fig. 5. — Variația compoziției stratului în timpul elutrierii: $1 - w_f = 0{,}457$ ms^{-1}, $2 - w_f = 0{,}513$ ms^{-1}, $3 - w_f = 0{,}540$ m s^{-1}.

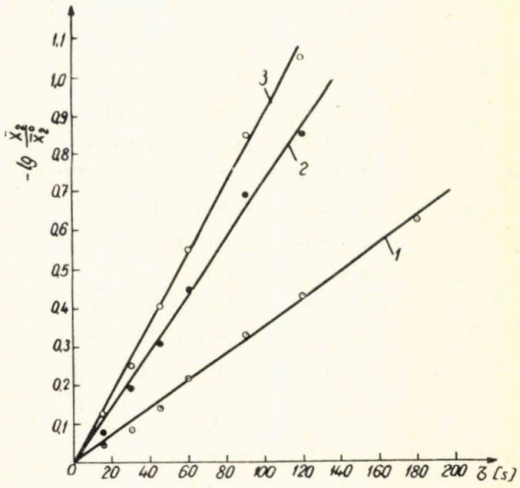


Fig. 6. — Variația constantei vitezei de elutriere cu viteza gazului: $1 - w_f = 0{,}457$ ms^{-1} ($V_\tau = 2\,500$ l/h), $2 - w_f = 0{,}513$ ms^{-1} ($V_\tau = 2\,800$ l/h), $3 - w_f = 0{,}548$ ms^{-1} ($V_\tau = 3\,000$ l/h).

Pentru cele trei viteze de lucru rezultatele sînt prezentate în tabelul 4

Tabelul 4

Variația constantei vitezei de elutriere funcție de viteza de fluidizare

w_f, [m/s]	0,457	0,513	0,548
k, [s^{-1}]	$0{,}82.10^{-2}$	$1{,}79.10^{-2}$	$2{,}13.10^{-2}$

4. Concluzii

1. S-a studiat hidrodinamica stratului fluidizat în condițiile fluidizării concentratului de molibdenit, folosind trei modele geometrice.

2. S-au determinat experimental mărimile: w_{mf}, H_{sf}, ρ_{sf}, ε și k.

3. Valorile obținute pentru w_{mf} concordă cu cele determinate folosind diverse relații de calcul întîlnite în literatură.

4. Valorile parametrilor care descriu hidrodinamica stratului fluidizat permit calculul unui reactor de oxidare a concentratului de molibdenit în strat fluidizat.

Notații

d_p — diametrul particulei,
ρ_s — densitatea solidului,
ρ_g — densitatea gazului (aerului),
μ — vîscozitatea gazului (aerului),
w_{mf}, w_f — viteza minimă și viteza de fluidizare,
H_{sf} — înălțimea stratului fluidizat,
D_t — diametrul tubului de fluidizare,
Δp — căderea de presiune,
ρ_{sf} — densitatea stratului fluidizat,
μ_{sf} — vîscozitatea stratului fluidizat,
ε — porozitatea stratului fluidizat,
k — constanta vitezei de elutriere.

Primită la 24 septembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Levenspiel O., Kunii D., *Fluidization Engineering.* John Wiley & Sons, Inc. New-York, 1969.
2. Esayan L., Esayan M. *Fluidizarea,* Ed. Tehn., Buc., 1959.
3. Rowe P. N., Trans. of the Inst. of Chem. Eng., **42**, 55 (1964).
4. Leva M., *Fluidization.* Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New-York, 1959.

ÉTUDE DE LA HYDRODYNAMIQUE DU LIT FLUIDISÉ DANS LES CONDITIONS DE LA FLUIDISATION DU MOLYBDÉNITE

(Résumé)

On a étudié la hydrodynamique du lit fluidisé dans les conditions de la fluidisation du molybdénite en utilisant trois modèles géomètriques. Dans ce but ont été déterminées expérimentalement les grandeurs : w_{mf}, H_{sf}, ρ_{sf}, ε et k. Les valeurs de la vitesse minima de fluidisation, déterminées expérimentalement, concordent avec celles obtenues en utilisant les diverses relations de calcul fournies par la littérature.

Les valeurs des paramètres qui décrivent la hydrodynamique du lit fluidisé permettent à calculer le reacteur de grillage de molybdénite en lit fluidisé.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 66.093.6

ASUPRA CINETICII USCĂRII TALCULUI

DE

TEODOR SĂVEANU, I. IBĂNESCU și AL. STANCU

1. Introducere

Talcul este un material cu multiple utilizări cum ar fi: la condiționarea produselor fitofarmaceutice, în industria cauciucului, a hîrtiei, vopselelor etc.

Datorită umidității pe care o are talcul din exploatare, utilizarea lui crează o serie de dificultăți atît în transportul tehnologic (aderență pe benzile transportoare și în cupele elevatoarelor) cît și în tehnologia obținerii produselor finite (aglomerări, amestecare neuniformă cu substanța activă etc).

Practica a arătat că aceste neajunsuri sînt înlăturate dacă talcul este uscat pînă la o umiditate de 2 ... 3% în raport cu materialul uscat. Proiectarea și exploatarea rațională a uscătoarelor este încă îngreuiată de lipsa datelor privind mecanismul de uscare a talcului.

În ultimii ani au fost publicate diverse lucrări [2] ... [5] care aduc o contribuție valoroasă la elucidarea mecanismului complex al procesului de uscare. Ecuațiile cinetice stabilite verifică însă numai modelele experimentale iar utilizarea lor presupune, pe lîngă un aparat matematic complicat, cunoașterea unor proprietăți, cum ar fi profilul temperaturii și umidității materialului, a căror determinare experimentală este dificilă.

În cele ce urmează se propune, pe baza analizei curbelor vitezei de uscare a talcului, un model simplificat, după care mecanismul procesului ar fi următorul: viteza de uscare este considerată constantă pînă la al doilea punct critic de umiditate și se poate calcula cu relația:

$$U = \frac{\mathrm{d}w}{\tau\,\mathrm{d}A} = k_p\,(p_s - p_v). \tag{1}$$

Acest model a fost propus de Dalton [6] pentru evaporarea apei de pe o suprafață liberă. S-a admis această ipoteză deoarece variația vitezei de uscare, între prima și a doua umiditate critică, nu este prea mare. De la al doilea punct critic de umiditate viteza procesului este determinată de transportul intern al vaporilor și de difuzia acestora prin filmul de gaz de la suprafața materialului.

O altă ipoteză admisă în studiul întreprins și verificată experimental pentru talc, se referă la faptul că pentru aceleași condiții ale agentului de uscare viteza de îndepărtare a umidității de la suprafața materialului depinde, de la al doilea punct critic de umiditate, de raportul $(c/c_a)^n$. Valoarea acestui raport ține seama de influența granulației, a temperaturii și a forțelor interioare, exercitate asupra transportului intern al vaporilor.

2. Experimentare

Experiențele au fost efectuate pe o instalație de laborator pentru studiul uscării. Ca agent de uscare s-a folosit aerul cu umiditatea relativă $\varphi \approx 35\%$ și conținut de umiditate $x \approx 0{,}007$ kg/kg. Regimul de curgere al gazului a fost $\mathcal{R}e = 15\,000$, iar temperatura sa a variat între 50° și 90°C. Parametrii aerului au fost menținuți aproximativ constanți în timpul uscării.

Într-o tavă din tablă, cu dimensiunile de 110 × 80 × 6 mm, a fost supus uscării talc moale, adus la o granulație cuprinsă între 0,24 și 4 mm și la o umiditate inițială de 25% în raport cu substanța uscată.

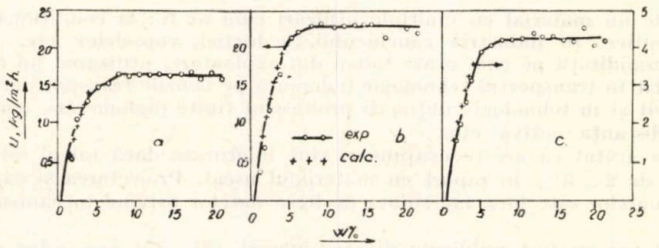


Fig. 1. — Viteza de uscare pentru granule cu $d_m = 4$ mm:
a — $w_i = 23{,}8\%$, $t_0 = 26°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 50°C$;
b — $w_i = 24{,}5\%$, $t_0 = 22°C$, $\varphi_0 = 34\%$, $t_1 = 60°C$;
c — $w_i = 23{,}9\%$, $t_0 = 25°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 90°C$.

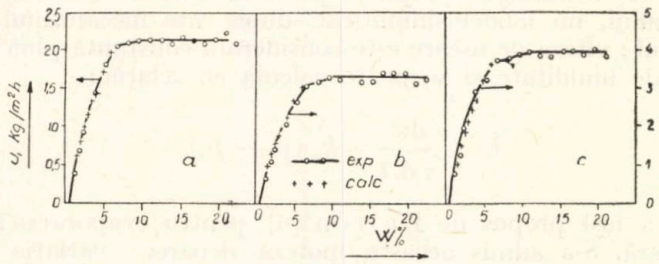


Fig. 2. — Viteza de uscare pentru granule cu $d_m = 1{,}25$ mm:
a — $w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 22$ °C, $\varphi_0 = 34\%$, $t_1 = 60°C$;
b — $w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 26°C$, $\varphi_0 = 30\%$, $t_1 = 80°C$;
c — $w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 25°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 90°C$.

Datele pentru trasarea curbelor experimentale ale vitezei de uscare au fost obținute prin cîntărirea în regim dinamic a probei supusă uscării.

În fig. 1 ... 4 sînt redate curbele experimentale ale vitezei de uscare pentru talc de diferite granulații.

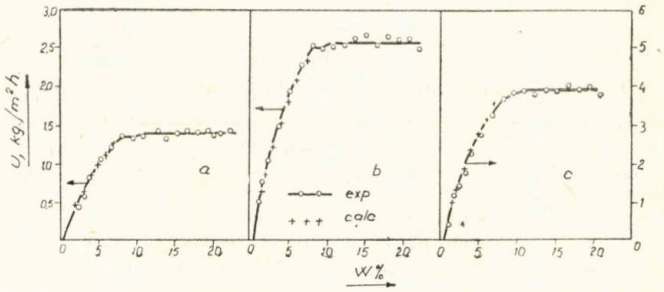


Fig. 3. — Viteza de uscare pentru granule cu $d_m = 0{,}65$ mm:
$a - w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 26°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 50°C$;
$b - w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 24{,}4°C$, $\varphi_0 = 38\%$, $t_1 = 70°C$;
$c - w_i = 25{,}2\%$, $t_0 = 25°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 90°C$.

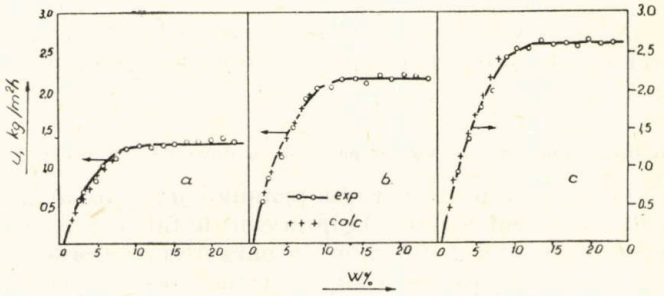


Fig. 4. — Viteza de uscare pentru granule cu $d_m = 0{,}24$ mm:
$a - w_i = 27{,}9\%$, $t_0 = 26°C$, $\varphi_0 = 35\%$, $t_1 = 50°C$;
$b - w_i = 25\%$, $t_0 = 22°C$, $\varphi_0 = 34\%$, $t_1 = 60°C$;
$c - w_i = 25\%$, $t_0 = 24{,}4°C$, $\varphi_0 = 38\%$, $t_1 = 70°C$.

2 Analiza rezultatelor experimentale

3.1. Calculul vitezei de uscare în perioada constantă a vitezei

S-a folosit relația (1), în care $k_p = 0{,}0745(v\rho)^{0,8}$, [kg/m² h atm], [6]; viteza masică ($v\rho$) s-a calculat din regimul de curgere al gazului, considerînd vîscozitatea egală cu cea a aerului uscat, la temperatura de uscare. Presiunea de saturație a vaporilor (p_s) a fost aleasă la o temperatură cu 1,5°C mai mare decît temperatura termometrului umed [7], deoarece s-a lucrat fără izolație termică a formei de uscare, corespunzător condițiilor de uscare din practică.

În tabelul 1 sînt date comparativ valorile vitezei de uscare, în perioada constantă, calculate cu relația (1), și cele obținute ca medie a valorilor experimentale la diferite temperaturi. În același tabel, valorile vitezei de uscare obținute experimental reprezintă media pînă la al doilea punct critic de umiditate.

Tabelul 1

Valorile experimentale și calculate ale vitezei de uscare

Temperatura agentului de uscare °C	Viteza de uscare U kg/m² h		Eroarea %
	calculată cu ecuația (1)	obținută experimental	
50	1,59	1,46	− 8,20
60	2,17	2,18	+ 0,92
70	2,56	2,55	− 0,39
80	3,18	3,15	− 0,94
90	3,65	3,60	− 1,37

După cum se observă din tabelul 1 concordanța cu valorile vitezei obținute cu relația (1) este foarte bună, cu excepția celei obținute la temperatura de 50°C.

3.2. Calculul vitezei de uscare în perioada a doua de scădere a vitezei

În fig. 5 este reprezentată variația primului și a celui de al doilea punct critic funcție de diametrul mediu al granulelor de talc supuse uscării. Pentru utilitate practică în tabelul 2 sînt date, în paranteze, valorile experimentale și apoi valorile obținute prin interpolare grafică, pentru primul și al doilea punct critic de umiditate.

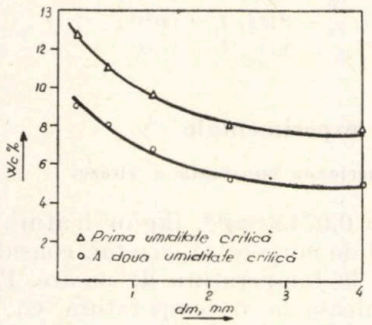


Fig. 5 — Variația primului și a celui de al doilea punct critic de umiditate funcție de diametrul mediu al granulelor.

Pe baza datelor din tabelele 1 și 2 s-a calculat viteza de uscare pentru perioada a doua de scădere a vitezei folosind relația empirică :

$$U = U_c \left(\frac{c}{c_a} \right)^n, \tag{2}$$

în care s-a considerat $n = 0{,}68$.

Tabelul 2

Dependența primului și a celui de al doilea punct critic de umiditate, funcție de diametrul mediu al granulelor

Diametrul mediu al granulelor mm	Primul punct critic w_c %	Al doilea punct critic w_c %
4,00	(5,00)	(7,75)
3,50	4,90	7,60
3,00	5,00	7,70
2,50	5,23	8,00
2,25	(5,25)	(8,00)
2,00	5,60	8,40
1,50	6,20	9,00
1,25	(6,70)	(5,90)
1,00	7,30	10,00
0,65	(8,00)	(11,00)
0,50	8,30	11,60
0,24	(9,00)	(11,50)

În fig. 1 ... 4 sînt reprezentate atît valorile experimentale cît și cele calculate cu relația (2), pentru viteza de uscare în perioada a doua de scădere a vitezei.

În tabelul 3 sînt redate rezultatele unei încercări pentru o comparare mai evidentă a valorilor vitezei de uscare determinate experimental și prin calcul.

Tabelul 3

Valorile comparative ale vitezei de uscare experimentale și calculate cu relația (2), pentru fig. 2b

Umiditatea curentă w %	Viteza de uscare kg/m² h	
	calculată cu relația (2)	citită pe curba experimentală
6	3,02	2,85
5	2,64	2,53
4	2,22	2,15
3,5	2,00	1,93
3,0	1,77	1,80
2,5	1,52	1,50
2,0	1,25	1,20
1,5	0,95	0,93

Atît din fig. 1 ... 4 cît și din tabelul 3 se observă o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate pentru viteza de uscare din perioada a doua.

4. Concluzii

Aplicarea metodei prezentate pentru calculul vitezei de uscare a talcului, în condiții constante ale aerului ca agent de uscare și la temperaturi cuprinse între 50° și 90°C, este simplă și cu o exactitate suficientă pentru practică. Ea nu presupune decît determinarea compoziției granulometrice și a umidității de echilibru a materialului supus uscării.

Notații

A — suprafața materialului, [m^2],
c — umiditatea liberă la al doilea punct critic, [%],
$c_a = w_c - w_{ech}$ — umiditatea liberă curentă, [%],
d_m — diametrul mediu al granulelor, [mm],
k_p — coeficient de evaporare, [kg/m^2 h mm Hg],
n — exponent adimensional,
p_s — presiunea de vapori a apei la temperatura materialului, [mm Hg],
p_v — presiunea parțială a vaporilor de apă din aer, [mm Hg],
t_0 — temperatura aerului la intrare în calorifer, [°C],
t_1 — temperatura agentului (aer) de uscare, [°C],
U — viteza de uscare, [kg/m^2 h],
v — viteza agentului de uscare, [m/sec],
w — umiditatea curentă a materialului, [kg/kg material uscat],
w_c — prima umiditate critică, [kg/kg material uscat],
w'_c — a doua umiditate critică, [kg/kg material uscat],
w_{ech} — umiditatea de echilibru, [kg/kg material uscat],
w_i — umiditatea inițială a materialului, [kg/kg material uscat],
δ — grosimea stratului de material, [mm],
φ_0 — umiditatea relativă a aerului, [%],
ρ — densitatea agentului de uscare, [kg/m^3],
τ — durata de uscare, [h].

Primită la 2 august 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică generală,
Laboratorul de operații și utilaje
în industria chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Lîkov A. V., *Teoria uscării*, (trad. din l. rusă). ESAC, Buc., 1954.
2. Hiraoka M., Toei R., Memoirs of the Faculty of Eng. Kyoto Univ., **24**, 182 (1962).
3. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng. Kyoto Univ., **25**, 457 (1963); Ibid., **27**, 218 (1965); Ibid., **27**, 303 (1965).
4. Krischer O., Mahler K., V. D. I. Forsch. Heft, 473 (1959).
5. Toei R., Okazaki M., Journal of Eng. Fiz., **19**, 464 (1970).
6. Bratu Em., *Operații și utilaje în industria chimică*. Ed. II, Ed. Tehn., Buc., 1970.
7. Лыков А. В., *Тепло- и массообмен в процессах сушки*. М., 1956.

ÜBER DIE KINETIK DER TROCKNUNG EINES WEICHEN TALKUMS

(Zusammenfassung)

Es wurde die Trocknung eines weichen Talkums unter Konstanten hydrodynamischen Bedingungen des Luftes ($\mathcal{R}e = 15\ 000$) und bei Temperaturen zwischen 50° und 90°C untersucht. Die Dicke der Talkumsschicht wurde konstant gehalten, und zwar 6 mm. Die Granulation variierte zwischen 0,24 und 4 mm.

Die Trocknungsgeschwindigkeitskurven sind ähnlich denjenigen der nassen Materialien mit komplexer Struktur [1]. Nach der Periode der konstanten Trocknung sgeschwindigkeit folgt eine kurze, schwach geneigte Senkung der Trocknungsgeschwindigkeit; nachhor, die Trocknungsgeschwindigkeit ist durch eine mit der Konvexität zu der Ordinatenachse gerichtete Kurve, wiedergegeben.

Auf Grund der experimentellen Daten gibt man eine genügend exakte für die praktische Benützung, vereinfachte Methode, für die Rechnung der Trocknungsgeschwindigkeit des Talkums.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 615.779.932

PENICILINE DE SEMISINTEZĂ CU GRUPĂRI BIS OXIACETICE ÎN NUCLEUL FENILIC DIN MOLECULĂ*)

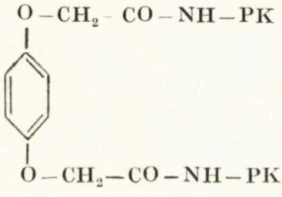
DE

GH. BOTEZ, AL. SAUCIUC, LUMINIŢA BOTEZ-JERCA, MARGARETA JALUBA şi SABIN IONESCU

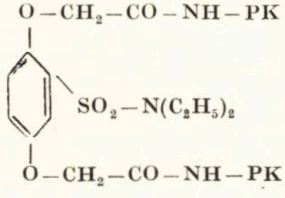
1. Introducere

După descoperirea acidului 6-aminopenicilanic de către F. Batchelor [1] a devenit posibilă sinteza unui număr mare de peniciline noi, numite peniciline de semisinteză, avînd catene laterale variate. Acţiunea lor antibacteriană cît şi proprietăţile lor farmacologice depind de structura acidului care participă la formarea catenei laterale.

În lucrarea de faţă ne-a preocupat obţinerea unor peniciline de semisinteză care să posede grupări bis oxiacetice în nucleul fenilic din moleculă, cu structura



cît şi alte peniciline, care pe lîngă grupările menţionate să prezinte şi o grupare dialchil aminosulfonil în nucleu



*) Prezentată la sesiunea ştiinţifică a Fabricii de antibiotice Iaşi, decembrie 1970 cu ocazia sărbătoririi a 15 ani de la înfiinţare.

Pentru sinteza penicilinei cu grupare sulfonamidică s-au luat în considerare unele date din literatură [2] care atestă rezistența deosebită a unor combinații ale penicilinei V cu sulfamidele față de penicilinază cît și faptul că se obține o blocare a eliminării rapide a antibioticului din sînge.

2. Rezultatele cercetărilor

Pentru sinteza produșilor s-a utilizat o metodă cunoscută în literatură [3], modificînd doar procedeul de extracție în vederea obținerii unor produși de puritate cît mai mare. Această metodă constă în acilarea acidului 6-AP cu clorurile acizilor *o*-, *m*- sau *p*-bis oxiacetici în nucleul fenilic din moleculă, în mediu de diclormetan și în prezența trietilaminei.

Sinteza s-a realizat în trei etape distincte : a) obținerea acizilor *o*-, *m*-, *p*-bis oxiacetici, b) obținerea clorurilor acizilor prin clorurare cu clorură de tionil și c) acilarea acidului 6-AP cu clorură acidă în prezența trietilaminei.

Pentru extracția noilor peniciline mediul de reacție s-a acidulat cu HCl la pH = 2,2 și s-a extras penicilina pusă în libertate cu un amestec 1 : 1 de diclormetan și alcool butilic. Din soluția de penicilină aceasta a fost transformată în sare de potasiu cu o soluție metanolică de acetat de potasiu. Prin tratare cu acetonă precipită sarea de potasiu a penicilinei.

Scopul lucrării l-a constituit precizarea structurii noilor peniciline și examinarea unor indici cinetici hotărîtori la selectarea preparatelor ce vor fi cercetate sub aspect farmacologic. S-a avut în vedere stabilitatea la penicilinază, acizi și baze.

Structura preconizată a noilor peniciline s-a confirmat cu spectrele în infraroșu (IR) obținute la spectrofotometrul Perkin-Elmer 225, folosind prisme de KBr.

Din analiza spectrelor în IR rezultă că penicilinele prezintă vibrații caracteristice hidrocarburilor aromatice. Ele apar în regiunea vibrațiilor de deformație C — H între 650 cm^{-1} și 900 cm^{-1}, în regiunea vibrațiilor de valență C — C între 1 400 cm^{-1} și 1 660 cm^{-1} și în regiunea vibrațiilor de valență C — H între 3 000 cm^{-1} și 3 500 cm^{-1} (fig. 1). Aceste benzi permit precizarea tipului de substituție a nucleului aromatic în funcție de numărul de atomi de hidrogen rămași în nucleul substituit [4].

Vibrațiile de deformație C — H apar în cazul primei peniciline la 740 cm^{-1}, valoare caracteristică pentru compuși *orto* disubstituiți. Pentru a doua penicilină apar în acest domeniu două benzi, la 690 cm^{-1} și 760 cm^{-1}, caracteristice derivaților *meta* disubstituiți. La cea de a treia penicilină apare o bandă la 810 cm^{-1} și 830 cm^{-1}, proprie derivaților *para* disubstituiți. În cazul ultimei peniciline apar benzi caracteristice celor trei substituții la 730 cm^{-1}, 810 cm^{-1} și 890 cm^{-1}.

Vibrațiile de valență C — C din hidrocarbura aromatică apar la toate penicilinele la 1 500 cm^{-1}, 1 600 cm^{-1} și 1 660 cm^{-1}.

Benzile caracteristice vibrațiilor de valență C — H din hidrocarbura aromatică apar la 2 920 cm^{-1}, 2 960 cm^{-1} și 3 360 cm^{-1}.

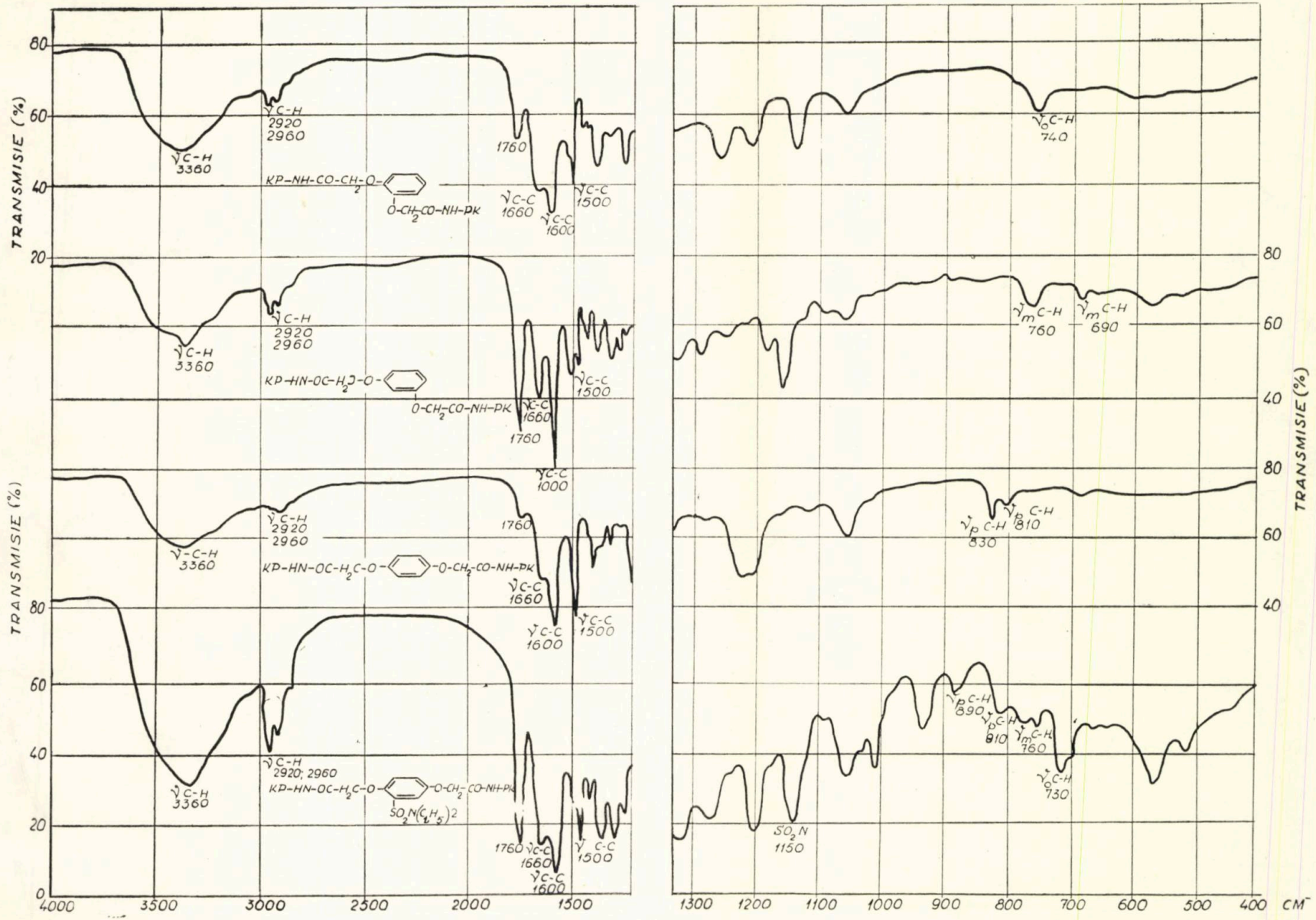
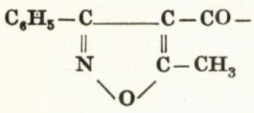
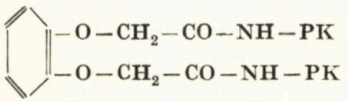
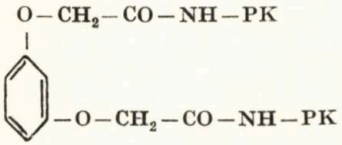
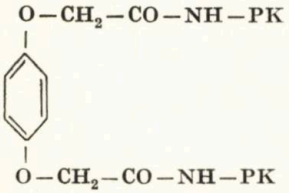
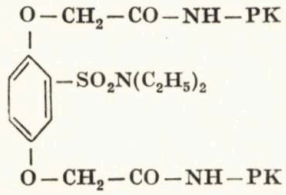


Fig. 1. — Spectrele în I.R.

Tabelul 1

Nr. crt.	Structura penicilinelor $H_2N-PH=$ acid 6 - amino penicilanic	Greutate moleculară	Activitate teoretică u/ml	Activitate iodometrică u/ml	Punct topire °C	Stabilitate penicilinază 1 h 37°C % inact.	Timp de semidescompunere pH=1,5 37°C	pH-ul stabilităţii maxime	Energia de activare kcal/mol
M		441	1 488	—	188	64	—	—	—
1.		698	1 702	1 084	195	46,96	8 h 18′	6,05	20
2.		698	1 702	1 651	206	50	6 h 49′	6,05	18,3
3.		698	1 702	1 692	190	48,76	7 h 54′	5,91	22,8
4.		833,18	1 426	1 051	93	49,9	6 h 10′	5,8	18,18

De asemenea se pune în evidență o bandă la 1 760 cm^{-1}, caracteristică inelului β-lactamic [5].

În cazul ultimei peniciline se constată o bandă la 1 150 cm^{-1}, proprie grupei sulfonamidice.

Din analiza spectrelor în IR rezultă că structurile propuse pentru penicilinele sintetizate sînt cele reale.

La aceste peniciline s-a constatat o mare stabilitate față de penicilinază în interval de 1 oră la 37°C, superioară oxacilinei [6] în aceleași condiții, după cum rezultă din tabelul 1.

Prin determinări cinetice s-a precizat pH-ul corespunzător stabilității maxime și rezistența la acizi a noilor peniciline.

Pentru calculul pH-ului de minimă descompunere, al timpului de semidescompunere și a energiei de activare a reacției de descompunere hidrolitică s-au determinat constantele vitezelor de reacție a dezactivării penicilinelor la diferite pH-uri și cîteva temperaturi. Datele cinetice sînt consemnate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	$K_1 \times 10^{-3}$, [ore^{-1}]						K_{OH} $h^{-1}mol^{-1}$	K_1'' $h^{-1}\,mol^{-1}$
	pH=1,5	pH=2,5	pH=3,5			pH=4,4		
	t=37°C	t=24°C	t=24°C	t=45°C	t=65°C	t=24°C		
1.	85,8	16,2	8,16	111	446	1,53	308	40
2.	114,6	15,7	7,32	65,5	295	2,51	2 496	31,5
3.	87,6	15	4,56	134,4	479	2,60	486	33
4.	100,2	17,2	7,92	169,8	269	1,22	822	33

Pentru determinarea vitezelor de reacție s-a lucrat cu 60 mg penicilină adusă cantitativ în balon cotat de 100 cm^3 cu tampon acetat de sodiu — acid acetic la pH-ul dorit sau cu o soluție corespunzătoare de hidroxid de sodiu. Din soluțiile aduse la temperatura necesară s-au prelevat, la intervale de timp exact stabilite, probe la care s-a determinat iodometric concentrația penicilinei nedegradate, în u/ml.

La pH constant în mediu acid, penicilinele hidrolizează după o reacție pseudounimoleculară de forma :

$$-\frac{dx}{dt} = K_1(a - x), \tag{1}$$

în timp ce la pH bazic ele hidrolizează după o reacție de ordinul II de forma [7] :

$$-\frac{dx}{dt} = K_{OH}(a - x)(b - x). \tag{2}$$

Cu ajutorul acestor date s-a calculat timpul de semidescompunere la pH = 1,5 și $t = 37°C$, cu ajutorul relației:

$$\tau = \frac{[\log a_0 - \log (a_0/2)]2{,}303}{K_1} \tag{3}$$

Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 2.

După cum se observă timpul de semidescompunere este superior feneticilinei și penicilinei G, care este de 60 sec respectiv 4 sec, la aceleași valori ale temperaturii și pH-ului [6]. De aici s-a tras concluzia că aceste peniciline sînt deosebit de stabile în mediu acid — condiție esențială pentru administrarea orală.

S-a calculat de asemenea energia de activare a reacției de hidroliză la pH = 3,5 și temperaturile de 24°, 45°, 65°C, cu ajutorul graficului dependenței constantei vitezei de reacție, de temperatură (curba Arrhenius — fig. 2).

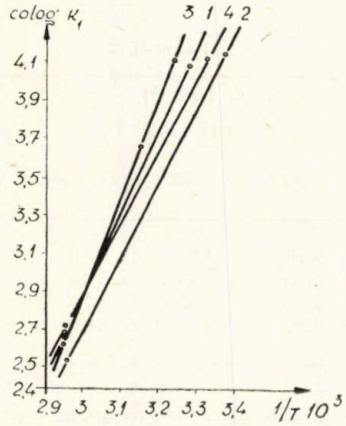


Fig. 2. – Curba Arrhenius.

Energia de activare s-a dedus grafic din panta curbei Arrhenius, pentru fiecare penicilină, folosind următoarea relație:

$$E = 2{,}303\, R \operatorname{tg} \alpha, \tag{4}$$

în care

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\log K_1 - \log K_2}{1/T_2 - 1/T_1}, \tag{5}$$

obținîndu-se valorile prezentate în tabelul 1.

pH-ul de minimă descompunere la 24°C s-a calculat din expresia:

$$[H^+]_{minim} = \sqrt{\frac{K_W K_{OH}}{K_1''}}. \tag{6}$$

K_1'' s-a determinat prin extrapolare din graficul (fig. 3) de coordonate $K_1/[H^+]$ (cu alte cuvinte constanta de viteză parțială a reacției de hidroliză în mediu acid a fracției moleculare de penicilină disociată [7]) și f_{HP}, adică fracția moleculară de penicilină nedisociată, ținîndu-se seama că în reacția de dezactivare penicilina participă cu viteze diferite ca acid neionizat și produs ionizat.

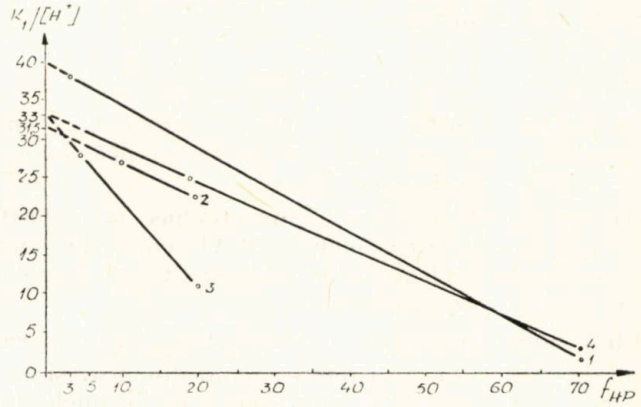


Fig. 3. — Graficul constantei K_1''.

K_{OH} — constanta de viteză a reacției de hidroliză în mediu bazic— s-a determinat din graficul (fig. 4) trasat în coordonatele log $[(a-x)/(b-x)]$— timp, cu ajutorul formulei :

$$K_{OH} = \frac{2{,}303}{a-b} \operatorname{tg} \alpha, \tag{7}$$

în care a este concentrația molară inițială a penicilinei iar b reprezintă concentrația molară inițială a hidroxidului.

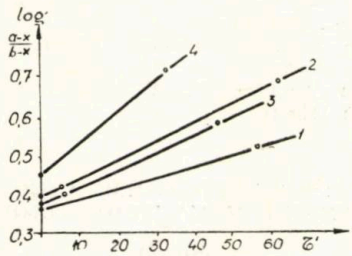


Fig. 4. — Graficul constantei K_{OH}.

Înlocuind în formula (6) valorile K_1'' și K_{OH} se obține pH-ul de minimă descompunere al penicilinelor sintetizate, a cărei valoare este în jur de 6.

Examinînd timpul de semidescompunere al acestor peniciline se observă o creștere la penicilinele cu grupări *orto-* și *para*-bis oxiacetice în nucleul fenilic al moleculei.

Din fig. 4 se constată o creștere relativă a rezistenței la pH bazic pentru penicilinele cu grupare sulfonamidică în *orto* și grupări bis oxiacetice în *meta*.

Valoarea punctului de topire cît și cea a energiei de activare dovedesc că stabilitatea termică scade la derivații cu grupări sulfonamidice în *orto* și grupări bis oxiacetice în *para*.

3. Concluzii

1. S-au sintetizat patru peniciline de semisinteză cu grupări bis oxiacetice în nucleul fenilic și gruparea sulfonamidică în același nucleu, nedescrise încă în literatura de specialitate.

2. Metoda de sinteză folosită, care conduce la o puritate înaltă a produselor, se bazează pe acilarea acidului 6-AP cu cloranhidridele acizilor *o-*, *m-*, *p*-bis oxiacetici în nucleul fenilic în prezența trietilaminei și extracția penicilinelor cu amestec de solvenți.

3. Structura noilor peniciline s-a studiat cu ajutorul spectrelor în IR.

4. Penicilinele prezintă rezistență în mediu acid și la penicilinază, în special cele cu grupări *orto-* și *para*-bis oxiacetice în nucleul fenilic al moleculei.

5. Se constată o scădere a stabilității termice a derivaților cu grupări sulfonamidice în poziția *orto*.

Primită la 19 iulie 1971

Institutul politehnic Iași,
Catedra de industrii organice

BIBLIOGRAFIE

1. Batchelor F. R., Nature, **183**, 257 (1959).
2. Kuhfus W., Med. Ref. J. III, 8, *5*, 85 (1964).
3. Doyle F. P., Nayler G., Smidt H., Nature, **191**, 1091-1092 (1960).
4. Avram M., Dumitrescu C., *Spectroscopia în infraroșu și aplicații în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.
5. Pifferi C., Cignarela C., Il Farmaco, **XVIII**, *9*, 658 (1963).
6. Broderson R., Acta Pharmacol., **3**, 345 (1947).
7. Schwartz M. A., Granatek P. A., Buchwalter F. H., J. of Pharm. Soc., **51**, *6*, 523 (1962).

PÉNICILLINES DE SEMISYNTHÈSE AVEC DES GROUPES BIS-OXIACÉTIQUES DANS LE NOYAU PHÉNILIQUE DE LA MOLÉCULE

(Résumé)

On a synthétisé quatre pénicillines de semisynthèse avec des propriétés supérieures, qui possèdent des groupes bis-oxiacétiques dans le noyau phénilique de la molécule.

En vue de la sélection des produits qui seront étudiés sous l'aspect farmacologique, ont été examinés quelques facteurs cinétiques décisifs.

La structure des nouvelles pénicillines a été confirmée par des spectres en infrarouge.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

D, C. 661.8 ... 34

BROMOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF GRISEOFULVIN IN NON-AQUEOUS MEDIUM

BY

H. W. UNTERMAN and AL. DUCA

1. Introduction

For the colorimetric determination of griseofulvin (antifungal antibiotic), the coupling with diazoreactives [1] or the reaction with isonicotinic acid hydrazide in alcaline [2] or acid medium [3] was used. Quite recently a colorimetric variant [4] of the iodometric method [5] for the determination of griseofulvin was described.

In the researches concerning the quantitative determination of griseofulvin, our attention was attracted by the facility with wich griseofulvin react with bromine in acetic acid in the presence of mercuric acetate [6]. The use of acetic acid as reaction medium would be highly advantageous on account of the solubility of griseofulvin in this solvent.

In the present study we proposed to adapt the procedure described by Walker, Warburton and Webb [6] for preparing bromine-derivatives of griseofulvin, to colorimetric determination of griseofulvin (pure product and tablets).

2. Experimental

During the preliminary experiments the optimum conditions were established (i. e. proportion of reacting substances, stability of coloration, etc.) for the method of analysis. The basic concept of the method was to add a solution of bromine in excess (in the presence of mercuric acetate) and to evaluate by colorimetry the bromine left in the reaction medium. The interpretation of results was done according to the calibration graph.

2.1. Reagents

a) *Standard griseofulvin*[1]) *solution* in glacial acetic acid (10 mg/ml).

b) *Mercuric acetate solution* [2]) 2% in glacial acetic acid.

c) 0.1*N Bromine* in glacial acetic acid (roughly 2.5 ml bromine dissolved in 1,000 ml glacial acetic acid).

d) *Glacial acetic acid.*

2.2. Procedure

a) *Preparation of calibration graph.* Transfer (in graduated test glasses, provided with ground stoppers) aliquots of 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 and 1.80 ml of standard griseofulvin solution and add glacial acetic acid to bring the volume to 4.00 ml. Add to each test glass 3 ml mercuric acetate solution and 3 ml 0,1*N* bromine solution. Mix and allow to stand at room temperature. Measure the absorbance of yellow colorations produced by the excess of bromine, during 25 ... 35 min after being added (blank glacial acetic acid), and construct the calibration graph (Fig. 1). Beer's law was obeyed by in the interval of 2 ... 18 mg griseofulvin/sample.

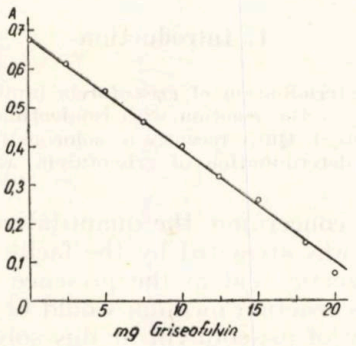


Fig. 1. — Calibration curve for griseofulvin ; photoelectric colorimeter FEK-M (U. S. S. R), filtre No. 3 (blue), path length 10.07 mm.

b) *Sample assay* (pure-powder — griseofulvin). Weigh accurately about 5 to 15 mg griseofulvin, dissolve in 4 ml glacial acetic acid (sometimes after a slight heating at 40° ... 50°C) and proceed as described in the preceding section (the evaluation of the quantity of griseofulvin, according to the calibration graph, prepared preferable in the same day).

---

[1]) Purified griseofulvin obtained by repeated crystallization of commercial product, from benzene ; m.p. 220°C.

[2]) Mercuric acetate prepared according to literature [7].

c) *Determination of griseofulvin in tablets.* The tablet, previously weighed, is well ground in a porcelain mortar. Weigh accurately about 20 ... 50 mg and put into a test glass provided with a ground stopper. Add 15 ml glacial acetic acid, heat slightly at 40° ... 45°C and shake vigorously for 10 min. After the filtering and reextracting of the residue with 10 ml solvent, to the mixed extracts add solvent to bring the volume to 25 ml. Transfer 4.0 ml extract and proceed as described in the preceding section. At the same time, 2 ... 3 points on the calibration graph is recommended to verify, with a standard griseofulvin solution, utilising the relation :

$$\frac{\text{mg griseofulvin}}{\text{tablet}} = 6.25\frac{aG}{g},$$

where : a — quantity of griseofulvin on the calibration graph, corresponding to the absorbance of the coloured solution, G — original weight of the tablet, [mg], g — weight of the sample taken for analysis, [mg].

The time duration of the analysis (of tablets) was about an hour. For the examination of large numbers of samples, the time duration for one sample (in relation to the number of samples analysed) was shorter.

Table 1

Results obtained at the Bromometric Determination of Griseofulvin

No.	Weigh mg	Found		Difference mg	Results of statistical calculation
		mg	%		
1.	5.00	5.05	101.00	+ 0.05	$X = 100.44\%$
2.	5.00	5.00	100.00	0.00	$n = 18$
3.	5.00	5.10	102.00	+ 0.10	
4.	5.95	5.80	97.47	− 0.15	$S^2 = 2.88$
5.	6.70	6.90	102.99	+ 0.20	
6.	8.75	9.00	102.85	+ 0.25	$S = \pm 1.43\%$
7.	10.00	10.20	102.00	+ 0.20	$S_{\bar{x}} = \pm 0.33$
8.	10.00	10.10	101.00	+ 0.10	
9.	10.00	10.00	100.00	0.00	
10.	10.22	10.40	101.76	+ 0.18	$\alpha = 0.95$
11.	10.53	10.50	99.71	− 0.03	$t = 2.11$
12.	11.27	11.15	99.94	− 0.12	
13.	12.53	12.50	99.76	− 0.03	$A = \bar{X} + t\,S_{\bar{x}}$
14.	13.07	13.30	101.74	+ 0.23	$A = 100.44 \pm 0,70\%$
15.	13.85	13.50	97.48	− 0.35	
16.	15.00	15.20	101.33	+ 0.20	
17.	15.40	15.25	99.02	− 0.15	
18.	17.75	17.40	98.03	− 0.35	

Table 2

Results obtained at Griseofulvin-tablets Analysis

No.	Batch *A*			Batch *B*			Batch *C*		
	Brom. mg	Iod. mg	Difference mg	Brom. mg	Iod. mg	Difference mg	Brom. mg	Iod. mg	Difference mg
1.	101.0	100.6	+ 0.4	113.0	109.2	+ 3.8	247.4	242.5	+ 4.9
2.	107.8	106.8	+ 1.0	113.6	111.7	+ 1.9	261.9	263.0	− 1.1
3.	108.0	109.4	− 1.4	117.1	114.0	+ 3.1	262.2	258.3	+ 3.9
4.	113.8	113.2	+ 0.6	120.6	118.3	+ 2.3			
5.	117.3	117.8	− 0.5	133.0	128.3	+ 4.7			
$\overline{X}$	109.6	109.5	+ 0.1	119.4	116.5	+ 2.9	257.1	254.6	+ 2.5
S^2	39.1	42.2		21	27		34.3	46.3	
F_{exp}	1.08			1.28			1.34		
$F_{95\%}$	6.39			6.39			9.28		
t_{exp}	0.003			0.09			1.54		
$t_{95\%}$	2.31			2.31			2.78		

3. Experimental Results

Quantities of pure griseofulvin were analysed according to the method above described. The results obtained were statistically processed [8] and shown in Table 1. As results the maximum differences in relation to the weighed quantity were about $\pm$ 0.30 mg ($\pm$ 3%), the error being almost the same as that in the published methods [1] ... [3].

Employing that method, tablets of different provenance, having a labelled content of 125 mg griseofulvin/tablet (batchs *A* and *B*), and 250 mg/tablet (batch *C*) were analysed. At the same time, for checking, the iodometric method [4] was used. The results, statistically processed [8], are given in Table 2 (each figure represents the mean value of three determinations).

The mean content of griseofulvin in the analysed tablets, determined with the ai dof the method described in this study, did not differ significantly from the mean values obtained with the iodometric method ($t_{95\%} > t_{\text{calculated}}$). Nor did the results differ significantly as to the selective variance S^2 ($F_{95\%} > F_{\text{calculated}}$).

The additional mean differences (representing 2.32 and 1.00% of labelled content respectively) obtained from the analysis of tablets in batchs *B* and *C* were probably due to the extraction into the acetic acid of a small quantity of tablet ingredients wich took up bromine, besides antibiotics.

4. Discussions

Generally, the bromometric determination in glacial acetic acid of organic compounds is made by direct titration with a bromine solution of a known titre (the final point being visual or potentiometrically established), or by retitration of bromine in excess [9].

In the present case, in order that the brominating reaction should be quantitative, an excess of bromine, whose retitration was more complex than its colorimetric evaluation, was necessary. For this reason a standard curve showing the decrease of the intensity of coloration (uptake of bromine) depending on the quantity of antibiotic was drawn up. A precise knowledge of the bromine solution titre is not needed ; but for the volumetric determination of the bromine solution a daily knowledge of its titre is necessary. In addition, it is possible to determine quantities of the order of 4.2×10^{-5}... 1.4×10^{-6} mol griseofulvin, as against approximately 2×10^{-4} ... 5×10^{-4} mol product taken for bromometric analysis of some organic compounds [9].

Bromination of griseofulvin is practically achieved in 20 min, the intensity of coloration maintaining itself constant during 20 ... 40 min since the adding of bromine solution (Fig. 2).

The uptake of bromine depends on the quantity of mercuric acetate used. If the molar ratio griseofulvin : mercuric acetate is $\geqslant 1 : 3$, then the

difference between the intensity of coloration of bromine solution without and with griseofulvin (ΔA) stands practically constant (Fig. 3).

The mechanism of bromination reaction of griseofulvin in the presence of mercuric acetate was established by Walker and co-workers [6].

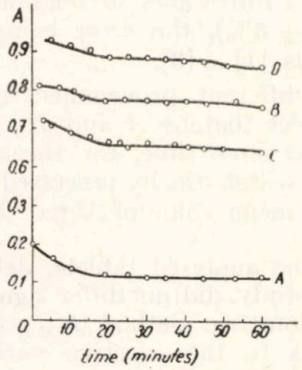


Fig. 2. — Colour intensity as a function of the time: A and C — 20 mg (16 mg respectively) griseofulvin + 1.2 ml 2% mercuric acetate + 3 ml (4 ml respectively) 0,1N bromine (final volume = 10 ml), B and D — similar to A (C respectively) without griseofulvin.

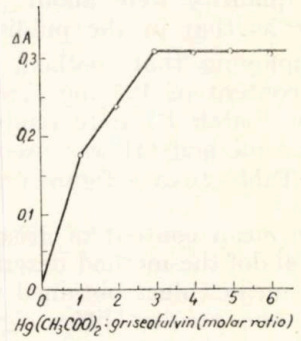


Fig. 3. — Influence exerted by the quantity of mercuric acetate on the uptake of bromine by griseofulvin; samples: 10 mg griseofulvin, 0...3 ml solution $Hg(CH_3COO)_2$, 2 ml 0,1N bromine; controls: similar, but without antibiotic; final volume 10 ml.

In conditions of the method of analysis being employed, about 4.1 equivalents of bromine/mol antibiotic were used, (about 0.1 equiv. due to the solvent taking up bromine in the presence of mercuric acetate).

The method elaborated in this study is more simple and rapid than the colorimetric methods given in literature; the determination with diazo-reagents [1] and the colorimetric variant of the iodometric method [4] requires a preliminary hydrolyse of griseofulvin, while those methods which use isonicotinic acid hydrazide as reagent require a 20 min heating of the sample [2] or the maintenance at the room temperature for 60 min before absorption measurement at 380 nm. It should be pointed out however that the sensitiviness of those methods is higher (they allow the analysis of 0.1... 0.5 mg of the sample).

Received, February 20, 1971

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Mizsei A., Szabó A., Nature, **196**, 1199 (1962).
2. Unterman H.W., Rev. Chim. (Bucharest), **16**, 286 (1965).
3. Magalhaes J.F., Rev. Fac. Farm. Bioquim. (S. Paulo), **3**, 1 (1965).

4. Unterman H.W., Duca Al., Zbl. Pharm. Pharmakoth. und Laboratoriumsdiagnostic (D.D.R.), **110**, *2*, 115-120 (1971).
5. Unterman H.W., Pharm. Zhalle, **104**, 245 (1965).
6. Walker T., Warburton W. K., Webb G.B., J. Chem. Soc., 1277 (1962).
7. Brauer G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1954.
8. Liteanu C., *Tratat de Chimie Analitică Cantitativă*. Ed. V, EDP, Buc., 1969, 18.
9. Gyenes I., *Titration in Non-aqueous Media*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967, 398.

METODĂ BROMOMETRICĂ DE DETERMINARE A GRISEOFULVINEI ÎN MEDIU NEAPOS

(Rezumat)

Se prezintă o nouă metodă colorimetrică de determinare cantitativă a griseofulvinei din produs finit şi din tablete. Metoda se bazează pe reacţia de bromurare a griseofulvinei în mediu de acid acetic glacial, în prezenţa acetatului mercuric.

Se pot determina cantităţi de 2,5 ... 18 mg antibiotic, prin evaluarea colorimetrică a bromului consumat în reacţia cu griseofulvina. Precizia metodei este de 100,44 $\pm$ 0,70%.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. D. 547.789

SYNTHÈSE DE QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS DE 2-AMINO-1,3,4-THIADIAZOLE

PAR

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIȚĂ, ANCA ANDREI et IANOȘ MIKLE

1. Introduction

Dans des recherches antérieures [1] ... [3] nous avons synthétisé une série de nouvelles acyl-thiosemicarbazide-4-substituées par addition des hydrazides aux isothiocyanates :

$$R-CO-NH-NH_2 + S=C=N-R_1 \rightarrow R-CO-NH-NH-CS-NH-R_1.$$

Le groupement 1-acyl-thiosemicarbazide-4-substitué se caractérise par une réactivité spécifique qui permet d'utiliser les thiosemicarbazides respectives pour obtenir des 5-mercapto-1,2,4-triazoles-3,4-bisubstitués ou des 2-arylamino-1,3,4-thiadiazoles-5-substitués, en fonction du milieu de réaction utilisé.

Ainsi dans les recherches antérieures citées ci-dessus, par la cyclisation de certaines acyl-thiosemicarbazides sous l'action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium nous avons obtenu une série de mono- et di-(5-mercapto-1,2,4-triazole-3,4-bisubstitués) dont nous avons établi la structure et les principales propriétés.

Dans le présent travail nous nous sommes proposés d'obtenir de nouveaux dérivés de 1, 3, 4-thiadiazole, étant donné leur importance biologique signalée déjà depuis 1940 à la suite de la découverte de l'activité antimicrobienne des sulfamides hétérocycliques, particulièrement du sulfathiazole.

Les recherches effectuées en vue de l'application thérapeutique des dérivés du 1, 3, 4 - thiadiazole ont acquis une telle importance qu'on connaît actuellement tout une gamme d'activités pharmacologiques fonction des radicaux greffés sur le noyau, à savoir : antibactérienne, tuberculostatique, cytostatique, antitumorale, hypoglycémiante, diurétique etc.

Le noyau 1,3,4-thiadiazolique comme tel a été synthétisé en 1956 par J. Goerdeler, J. Ohm et O. Tegtmeyer [4], bien que ses dérivés aient été connus déjà depuis la fin du siècle dernier, quand G. Pulvermacher [5] a préparé pour la première fois 2-méthylamino-5-méthyl-1,3,4-thiadiazole. W. Marckwald et A. Bott [6], E. Fromm et A. Trnka [7] et plus récemment E. Hoggarth [8], en faisant agir des chlorures acides sur les thiosemicarbazides obtiennent de même des thiadiazoles.

E. Hoggarth (*op. cit.*) a préparé plusieurs 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazoles en utilisant l'acide phosphorique comme déhydratant, tout en faisant remarquer que les acyl-halogénures, quoique agents de cyclisation tout aussi effectifs, produisent souvent l'acylation du groupe amino du thiadiazole et donnent ainsi un mélange de produits.

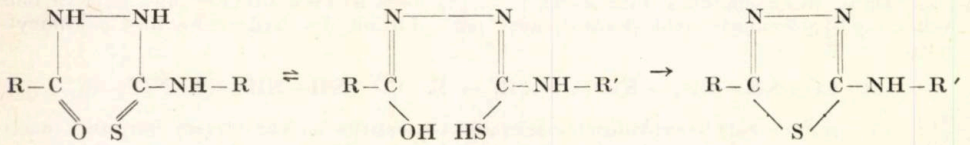
Bann [9] utilise l'acide formique pour cyclodéhydrater les acyl-thiosemicarbazides et écarte ensuite le groupe formyle, afin d'obtenir le composé aminique libre.

Récemment N. N. Verechtchaguina et I. F. Postovski [10] ont cyclisé avec un bon rendement une série de 1-acyl-thiosemicarbazide-4-substituées à 2-arylamino-1,3,4-thiadiazole-5-substitués sous l'action de l'acide sulfurique, à froid.

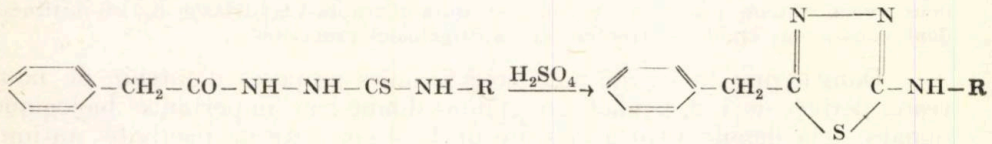
2. Résultats théoriques

Les résultats obtenus, le rendement dépassant dans la majorité des cas 90%, de même que les conditions faciles du travail, nous ont déterminés d'utiliser à snotre tour cette méthode de cyclisation sous l'action de l'acide sulfurique. La réaction a lieu à froid, en traitant la thiosemicarbazide avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à complète dissolution ; on agite ensuite le mélange pendant une heure environ, puis on le verse sur glace. Lorsque se produit l'apparition d'un précipité on le neutralise avec de l'ammoniaque dilué et on le laisse quelque temps au froid. Par cette méthode on obtient les thiadia zoles avec un rendement presque théorique.

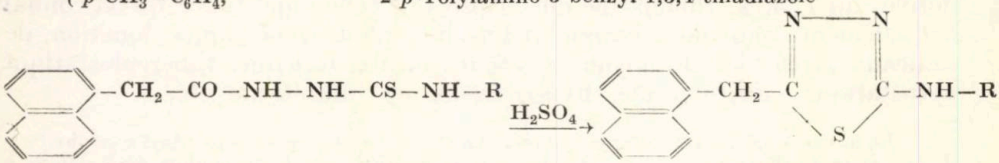
La réaction de cyclisation a lieu conformément au schéma suivant :



Basés sur les informations de la littérature [11]... [15] nous avons synthétisé les thiadiazoles suivants, en partant des thiosemicarbazides des acides phenyl- et naphtylacétique :

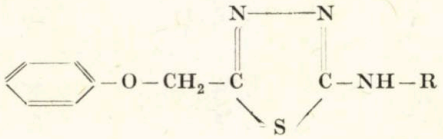


R = C_6H_5- — 2-Phénylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole
R = CH_3- — 2-Méthylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole
R = *p*-$CH_3-C_6H_4$, — 2-*p*-Tolylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole



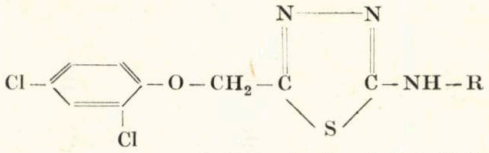
R = C_6H_5- — 2-Phénylamino-5-naphtylméthyl-1,3,4-thiadiazole
R = CH_3- — 2-Méthylamino-5-naphtylméthyl-1,3,4-thiadiazole
R = $CH_2=CH-CH_2-$ — 2-Allylamino-5-naphtylméthyl-1,3,4-thiadiazole
R = *p*-$CH_3-C_6H_4-$ — 2-*p*-Tolylamino-5-naphtylméthyl-1,3,4-thiadiazole

Nous avons employé le même procédé de synthèse pour cycliser les thiosemicarbazides correspondantes à l'acide phénoxyacétique :

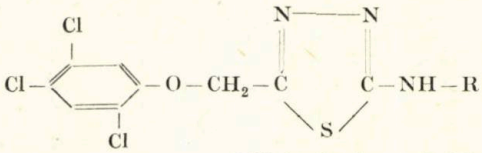


$R = \begin{cases} C_6H_5 - & \text{2-Phénylamino-5-phénoxyméthyll-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_3 - & \text{2-Méthylamino-5-phénoxyméthy-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_2 = CH - CH_2 - & \text{2-Allylamino-5-phénoxyméthyl-1,3,4-thiadiazole} \end{cases}$

En passant aux thiosemicarbazides avec un reste d'acide 2,4-dichlorphénoxyacétique et 2,4,5 - trichlorphénoxyacétique par une cyclodéhydration on obtient des thiadiazoles avec des atomes d'halogène substitués dans le noyau benzénique:



$R = \begin{cases} C_6H_5 - & \text{2-Phénylamino-5-(2,4-dichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_3 - & \text{2-Méthylamino-5-(2,4-dichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_2 = CH - CH_2 - & \text{2-Allylamino-5-(2,4-dichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \\ p\text{-}CH_3 - C_6H_4 - & \text{2-}p\text{-Tolylamino-5-(2,4-dichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \end{cases}$



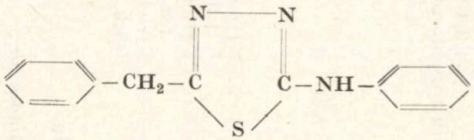
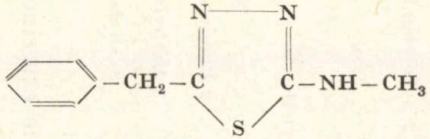
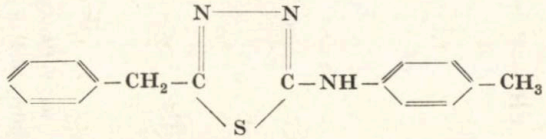
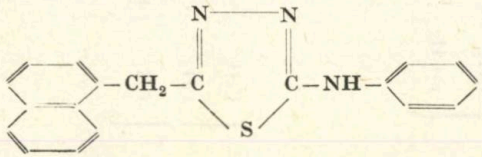
$R = \begin{cases} C_6H_5 - & \text{2-Phénylamino-5-(2,4,5-trichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_3 - & \text{2-Méthylamino-5-(2,4,5-trichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \\ CH_2 = CH - CH_2 - & \text{2-Allylamino-5-(2,4,5-trichlorphénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole} \end{cases}$

3. Partie expérimentale

a) *2-Phénylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole*

On fait dissoudre 3,4 g de 1-phénylacéthyl-4-phényl-thiosemicarbazide dans 30 ml d'acide sulfurique concentré, refroidi à 0°C et agité. On agite ensuite le mélange pendant une heure, à froid, puis on le laisse rester une heure à la température de la chambre. Après avoir filtré la solution pour la débarrasser des substances insolubles on la verse sur glace. On l'amène à pH = 5 en la traitant à l'ammoniaque concentré et on la laisse une nuit au froid. Le précipité obtenu est filtré et purifié dans la diméthylformamide et l'eau. P. f. 170°C.

Tableau 1

Nr.	Produit	Solvent de recristallisation	Point de fusion °C	Rendement %	N %	
					calculé	trouvé
1.		DMF – H_2O	170	92	15,73	15,86
2.		DMF – H_2O	115	91	20,48	20,70
3.		DMF – H_2O	165	93	14,94	15,20
4.		DMF – H_2O	238	92	13,24	13,50

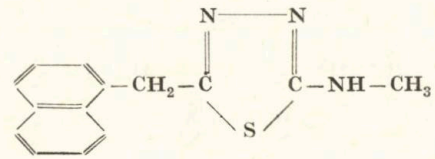
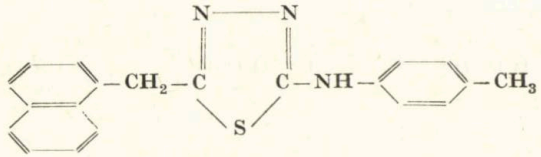
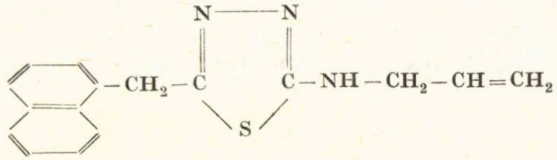
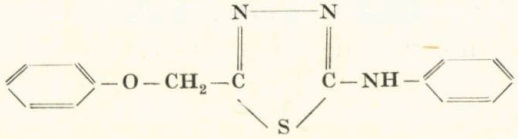
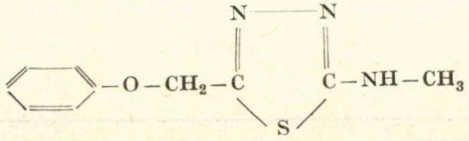
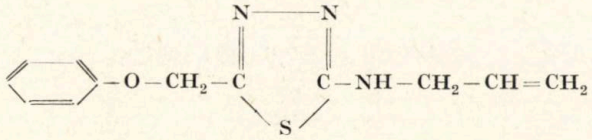
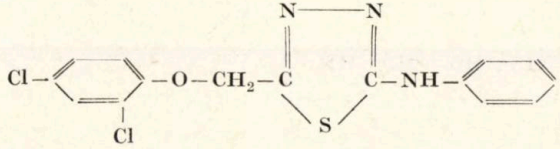
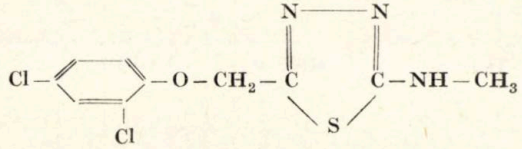
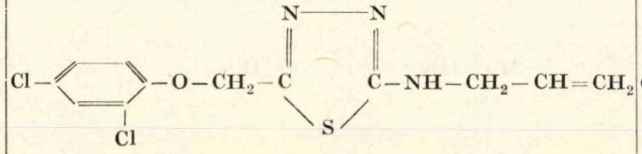
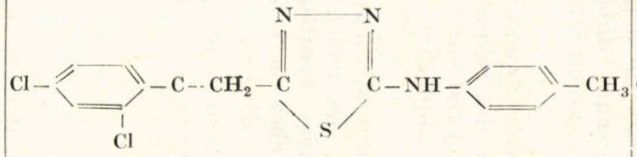
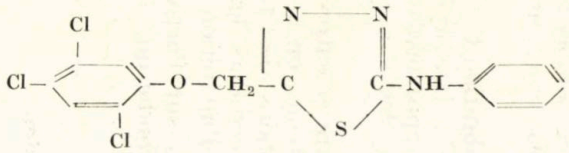
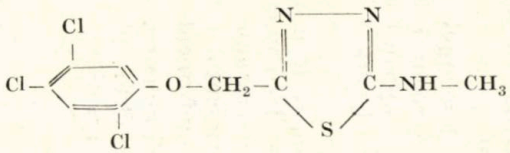
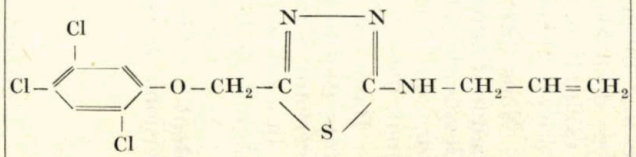
5.		DMF – H_2O	161	95	16,47	16,30
6.		DMF – H_2O	222	94	12,68	12,90
7.		DMF – H_2O	128	94	14,94	14,63
8.		DMF – H_2O	207	92	14,84	14,90
9.		DMF – H_2O	252	92	19,00	19,23

Tableau 1 (suite)

Nr.	Produit	Solvent de recristallisation	Point de fusion °C	Rendement %	N % calculé	N % trouvé
10.		H_2O	295	90	17,00	17,09
11.		C_2H_5-OH	190	91	11,93	11,91
12.		$C_2H_5OH-H_2O$	144	95	14,48	14,59
13.		$C_2H_5OH-H_2O$	130	92	13,29	12,99

14.		$C_2H_5OH-H_2O$	203	89	11,47	11,58
15.		$C_2H_5OH-H_2O$	232	93	10,88	11,02
16.		C_2H_5OH	209	96	12,96	13,12
17.		$C_2H_5OH-H_2O$	228	94	11,98	12,23

b) *2-Allylamino-5-phénoxyméthyl-1,3,4-thiadiazole*

On traite 2 g de l-phénoxyacétyl-4-allyl-thiosemicarbazide avec 10 ml d'acide sulfurique concentré jusqu'à complète dissolution. Après une demi-heure le mélange de la réaction est versé sur glace. Le précipité blanc qui apparait est neutralisé avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Par une recristallisation dans l'eau on obtient des cristaux aciculaires avec le point de fusion 295°C.

Les autres thiadiazoles présentés dans le tableau 1 s'obtiennent dans les mêmes conditions.

La structure chimique des produits synthétisés a été établie par des méthodes chimiques et physiques ; on a enregistré ainsi le spectre en infrarouge (IR) chez certains des composés synthétisés.

En analysant les spectres obtenus (fig. 1 ... 6) on constate que la bande amide I, attribuée à la vibration de valence du groupe C = O de l'intervalle 1 670 ... 1 695 cm^{-1} des thiosemicarbazides de départ, a disparu, ce qui prouve que la cyclisation a eu lieu.

Dans les substances cyclisées on retrouve une série de bandes présentes aussi dans les spectres des thiosemicarbazides. Ainsi la bande de l'intervalle 1 280 ... 1 300 cm^{-1} peut être considérée comme une bande amide III, due à la vibration C—N. La bande amide II réapparait dans le domaine 1 590 ... 1 600 cm^{-1}. Les vibrations caractéristiques du groupe NH libre apparaissent avec une intensité plus faible que dans les thiosemicarbazides de départ, autour de 3 300 cm^{-1}, ce qui prouve que le nombre de ces groupes diminue par cyclisation. On remarque, de même, à 950 cm^{-1}, une bande caractéristique au noyau thiadiazolique.

Nous mettons sur le compte de la vibration C=C du cycle aromatique la bande d'approximativement 1 600 cm^{-1} ; dans le domaine des fréquences au-dessus de 2 000 cm^{-1} apparaissent à approximativement 3 100 cm^{-1} des bandes qui correspondent aux vibrations des liaisons CH aliphatiques et aromatiques.

Basés sur les données de la littérature et entrevoyant des applications thérapeutiques possibles des composés obtenus, on a effectué des recherches concernant l'action cytostatique de certains des thiadiazoles synthétisés sur des tumeurs expérimentales et sur certaines leucoses chez la souris ; les résultats obtenus confirment l'effet d'inhibition de ces dérivés.

Les résultats préliminaires obtenus sur l'activité cytostatique nous incitent à effectuer une étude plus approfondie, qui nous apportera d'autres précisions dans cette direction.

4. Conclusions

L'intérêt que présente l'activité pharmacologique des dérivés de 2-amino-1, 3, 4-thiadiazole nous a déterminé à synthétiser de nouveaux composés, substitués dans la position 5 avec un reste benzyle, naphtylméthyle, phénoxyméthyle ou phénoxyméthyle substitué par des atomes d'halogène.

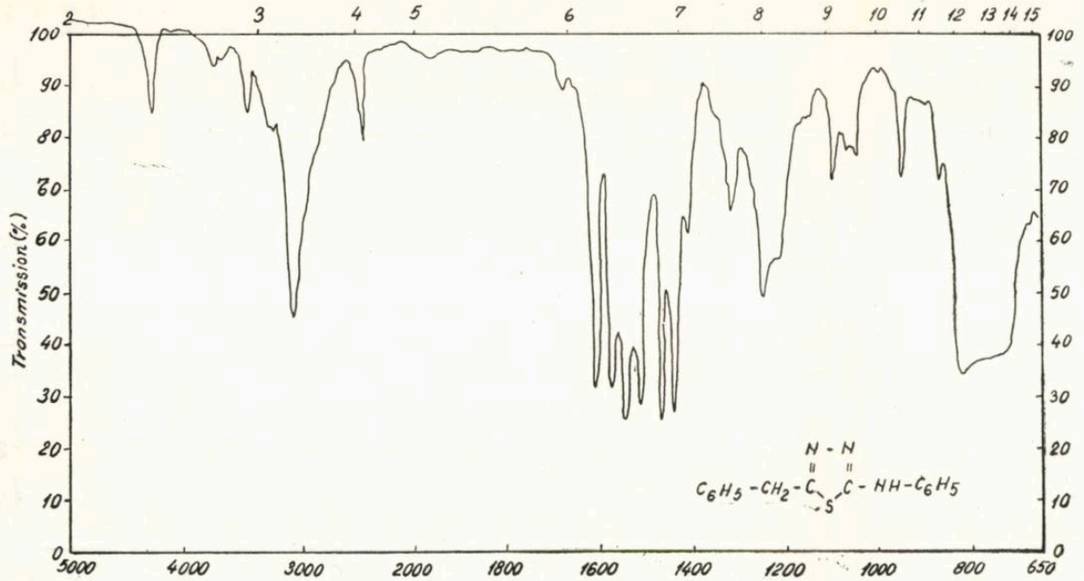


Fig. 1. — Spectre IR de 2-phénylamino-5-benzyl-1,3,4 thiadiazole.

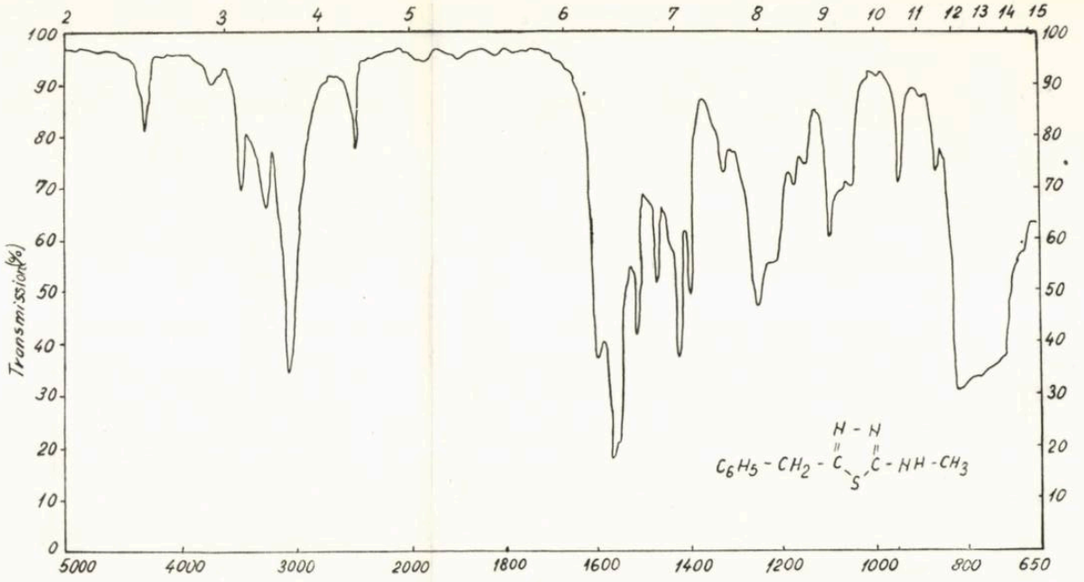


Fig. 2. — Spectre IR de 2-méthylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole.

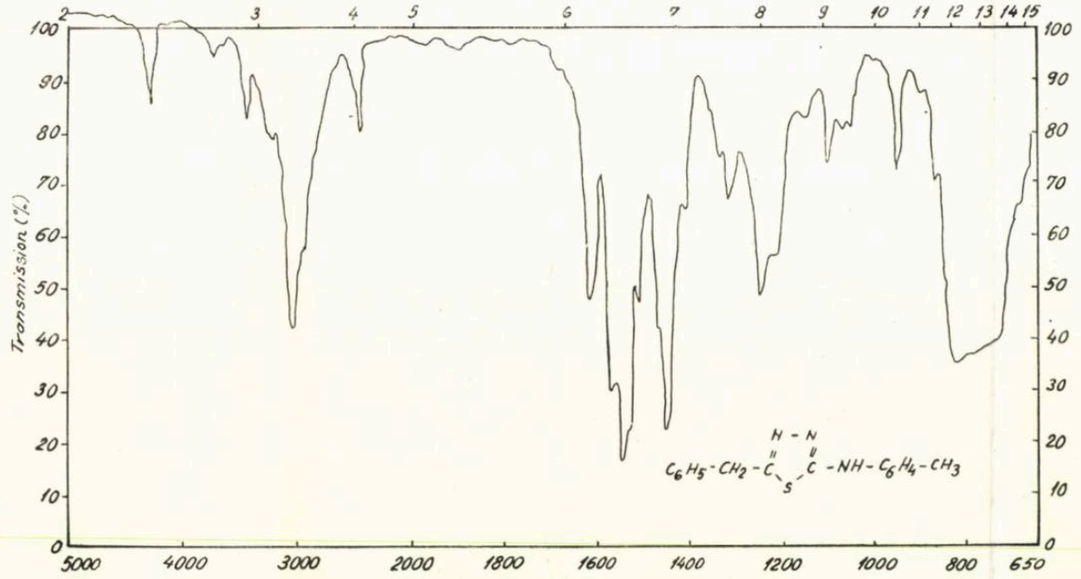


Fig. 3. — Spectre IR de 2-*p*-tolylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazole.

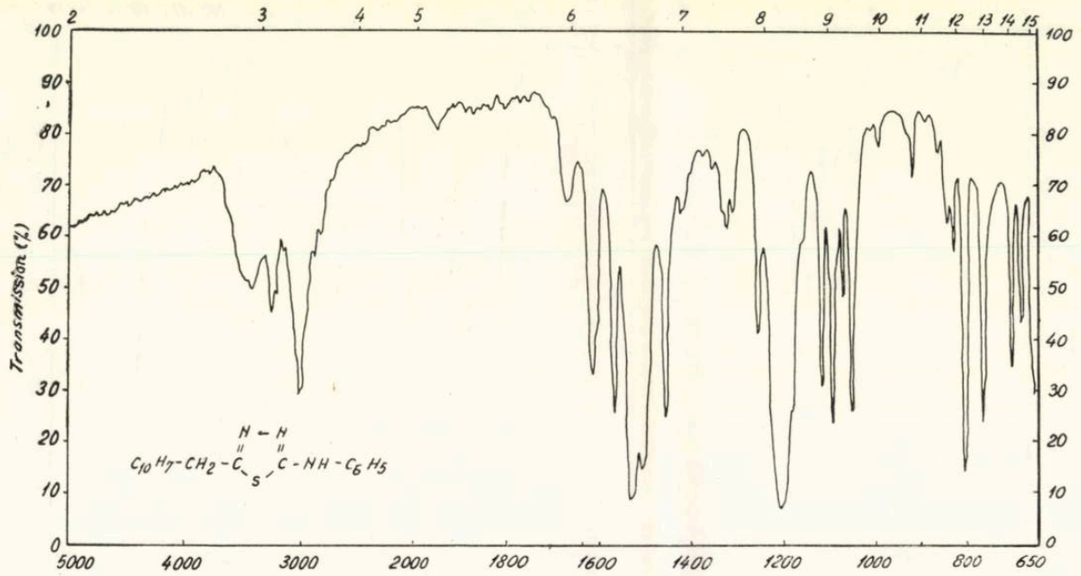


Fig. 4. — Spectre IR de 2-phénylamino-5-naphtyiméthyl-1,3,4-thiadiazole.

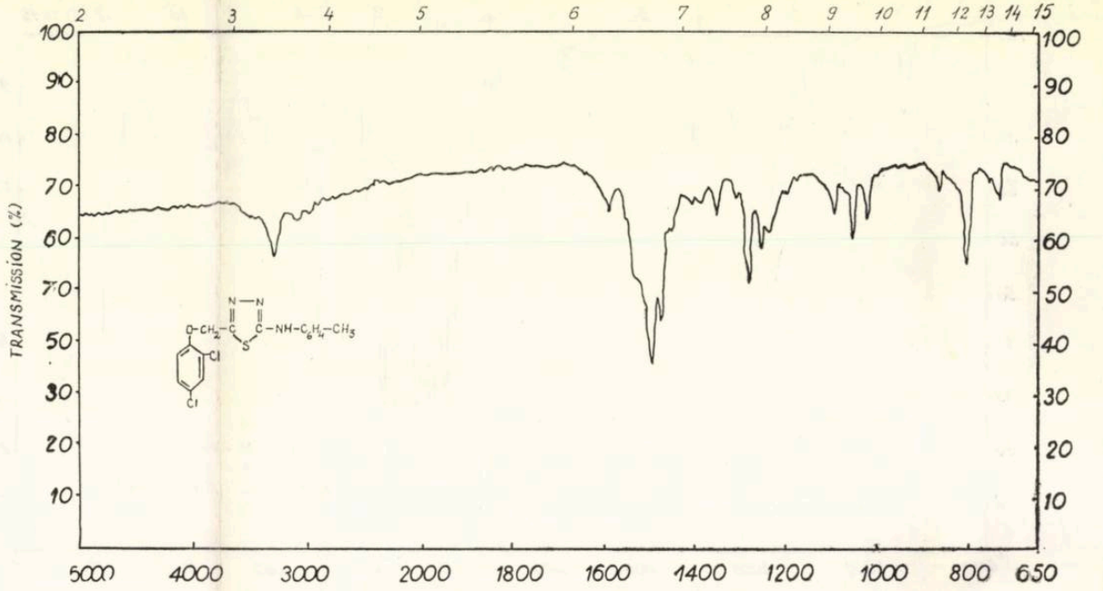


Fig. 5. — Spectre IR de 2-*p*-tolylamino-5-(2,4-dichlor-phénoxyméthyl)-1,3,4-thiadiazole.

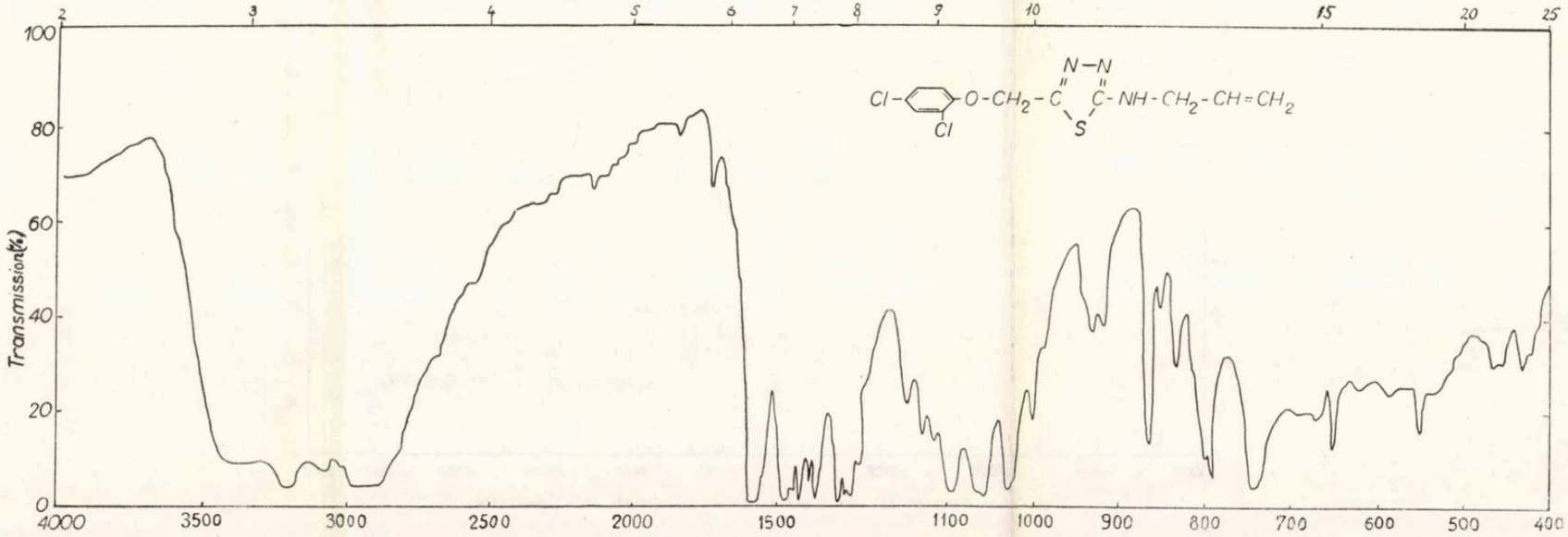


Fig. 6. — Spectre IR de 2-allylamino-5-(2,4-dichlor-phénoxyméthyl)-1,3,4,-thiadiazole.

La cyclodéhydration des 1-acyl-thiosemicarbazides-4-substituées par des radicaux phényle, méthyle, allyle ou *p*-tolyle a été effectuée par un traitement à l'acide sulfurique à froid.

La structure des composés a été déterminée chimiquement, par le microdosage de l'azote et physiquement par des spectres de vibration moléculaire en infrarouge.

On a vérifié l'activité cytostatique de 7 dérivés de 2-amino-1, 3, 4-thiadiazole. Les résultats préliminaires confirment l'activité supposée et les recherches qui continuent apporteront des précisions dans cette direction.

Reçue le 2 septembre 1971

Institut Polytechnique, Jassy
Chaire de Chimie organique,

BIBLIOGRAPHIE

1. Matei I., Comaniţă E., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XII (XVI)**, *1-2*, 189 (1966).
2. Comaniţă E., Tutoveanu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XV (XIX)**, *1-2*, s. II, 89 (1969).
3. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVII (XXI)**, *3-4*, s. II, 89 (1971).
4. Goerdeler J., Ohm J., Tegtmeyer O., Chem. Ber., **89**, 1534 (1956).
5. Pulvermacher G., Ber. dtsch. chem. Ges., **26**, 2812 (1893).
6. Marckwald W., Bott A., Ber. dtsch. chem. Ges., **29**, 2916 (1896).
7. Fromm E., Trnka A., Liebigs Ann. Chem., **442**, 150 (1924).
8. Hoggarth E. J., Chem. Soc., 1163 (1949).
9. Ban J., Pharm. Soc. Japan, **74**, 695 (1954).
10. Постовский И., Верещагина Н., ЖОН, **XXVI**, 2591 (1956).
11. Gardner Th. S. a. o., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2106 (1952).
12. Ohta M., Mifune A., Chem. Abstr., **74**, 3856 (1953).
13. Sherman W. R., J. Org. Chem., **26**, 88 (1961).
14. Ohta M., Koyama N., Chem. Abstr., **47**, 9324 (1953).
15. Gagiu F., Binder U., Györfi Z., J. pr., **36**, 108 (1967).

SINTEZA A NOI DERIVAŢI DE 2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL

(Rezumat)

Interesul prezentat de importantele activităţi farmacologice ale derivaţilor de 2-amino-1,3,4-tiadiazol ne-a determinat să sintetizăm noi compuşi din această clasă, substituiţi în poziţia 5 cu rest benzil, naftil, fenoximetil sau fenoximetil substituit cu atomi de halogen.

Ciclodeshidratarea 1-acil-ticsemicarbazidelor-4-substituite cu radicali fenil, metil, alil sau *p*-tolil s-a realizat prin tratarea cu H_2SO_4 la rece.

Structura compuşilor a fost determinată pe cale chimică, prin microdozajul azotului, şi fizic, prin spectre de vibraţie moleculară în infraroşu.

S-a verificat activitatea citostatică a 7 derivaţi de 2-amino-1,3,4-tiadiazol. Rezultatele preliminarii confirmă activitatea presupusă, iar încercările, care continuă, vor aduce precizări în această direcţie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secţia II
CHIMIE

D. C. 678.76

STUDIES ON POLYVINYL CHLORIDE COMPATIBILITY WITH OTHER POLYMERS

III. POLYVINYL CHLORIDE WITH BUTADIENE-α-METHYL-STYRENE COPOLYMER BLENDS

BY

DOREL FELDMAN and M. RUSU

1. Introduction

In the literature there are studies regarding the compatibility of polyvinyl chloride (PVC) with different elastomers. Most of them stop on the system PVC/butadiene-acrylonitryle copolymers [1]. Less studied are the blends which have in their composition, as elastomer, butadiene-styrene copolymer.

There are however, some papers which try to explain certain aspects of the behaviour of PVC blends and this copolymer.

W. Breuers, W. Hild and H. Wolf [2], [3], using the torsion measurements effectuated upon this system, did establish that PVC is incompatible with butadiene-styrene elastomer.

J. Zelinger and V. Heidingsfeld [4] studying the viscosity of the solutions of PVC blends and butadiene-styrene copolymer did find that these two polymers have a limitated compatibility.

Studies upon PVC blends with butadiene-styrene copolymer have also realised M. Imoto and coworkers [5] as well as J. Zelinger and P. Zitek [6].

The present work lands continuatively the problem of PVC compatibility with butadiene-α-methylstyrene (BAMS) copolymer using new research methods, namely: the dielectric and the physico-mechanical properties.

2. Experimental

Polyvinyl chloride and butadiene-α-methylstyrene copolymer used in this study have been characterised in a previous paper [7].

The physico-mechanical properties and the dielectric ones have been determinated on samples of 1 mm thickness cut up from plates obtained by pressing the blends of polymers realised by rolling at 160°C and 100 kgf/cm², during 3 min. The compounding has been effectuated at 165°C during 10 min.

In view of obtaining test specimens from pure polymers one did use the same technique as for the blends.

The tensile strength and the elongation at break have been determinated by meansof a dynamometer type ZMGiT (German Democratic Republic) able to work at temperatures varying between—30° and + 100°C.

For establishing the dielectric properties one did use two devices, a Multidekameter one ($10^5 ... 1.2 \times 10^7$ cps) and a Rhode Schwartz (West Germany, $3 \times 10 ... 3 \times 10^5$ cps) one.

The determinations have been effectuated in the range of temperatures between—55° and 110°C, and one did follow the variation of the dielectric constant, of the tangent of the angle of dielectric losses (tg δ) and of the coefficient of dielectric losses ($\varepsilon'' = \varepsilon' \text{ tg } \delta$), depending on the blend composition, temperature and frequency.

3. Results and Discussions

3.1. Physico-Mechanical Properties

In Fig. 1 are presented the diagrams representing the variation of the tensile strength depending on the blend composition. One observs that introducing in PVC the BAMS copolymer one does determin a decrease of its tensile strength. The decrease is fast till an amount of 40% BAMS copolymer in system ; the amounts of elastomer added away have a small

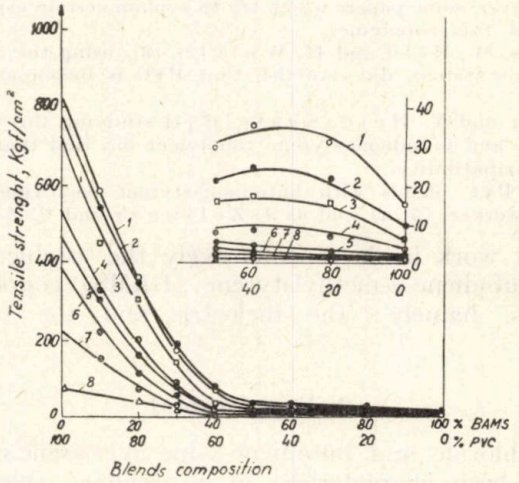


Fig. 1. — Variation of the tensile strength of PVC — BAMS copolymer blends as a function of the composition, for different temperatures: *1* — (—20°C), *2* — (—15°C), *3* — (—2°C), *4* — 20°C, *5* — 41°C, *6* — 60°C, *7* — 80°C, *8* — 95°C.

influence upon this index. The decrease is due to the reduced tensile strength of the elastomer ; as well as to the fact that the system is macroheterogeneous.

In the range of composition in which the elastomer is predominant one observs that although the tensile strength is low, it presents however a maximum (at 60 ... 80% BAMS copolymer). This fact shows that at these mixing ratios the system is homogeneous.

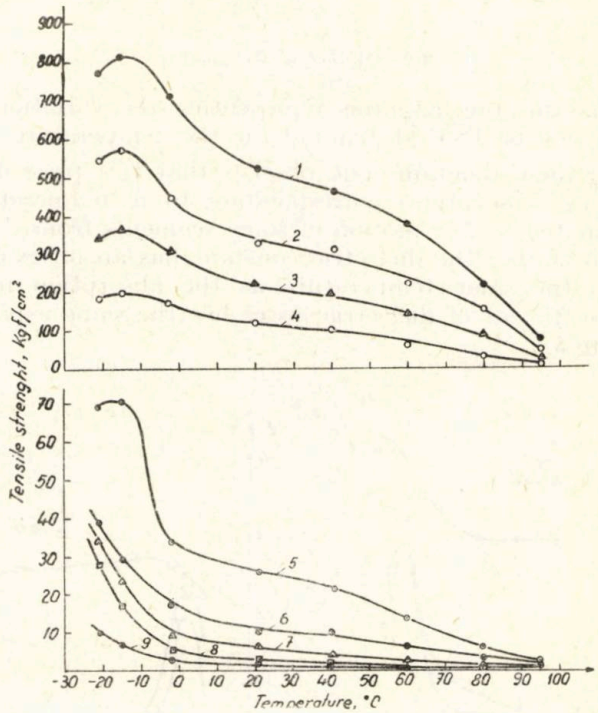


Fig. 2. — Variation of the tensile strength of PVC — BAMS copolymer as a function of the temperature, for the various ratios PVC/BAMS copolymer: *1*—10/0, *2*—9/1, *3*—8/2, *4*—7/3, *5*—6/4, *6*—5/5, *7*—4/6, *8*—2/8, *9*—0/10.

In the favour of the homogeneity of the blend containing more than 60% BAMS copolymer pleads also the diagrams from Fig. 2 which represent the variation of the tensile strength depending on the temperature. One observs in this figure that the curves corresponding to the systems in which PVC is predominant and which we have considered macroheterogeneous (curves *2...6*) have two inflexion points, while on the diagrams corresponding to the homogeneous blends (curves *7* and *8*) appears a single inflexion point.

The elongation at break of the blends formed with PVC and BAMS copolymer has a maximum value also in the range of compositions in which the elastomer is predominant; this fact demonstrates that at these ratios the polymers have a good compatibility. For the systems containing less then 60% BAMS copolymer the elongation increases with the temperature, while at those in which the BAMS copolymer is predominant the variation of the elongation presents a pronounced maximum at temperatures near 0°C.

3.2. Dielectric Properties

Fig. 3 contains the diagrams representing the variation of the dielectric characteristics of PVC depending on the temperature.

Analysing these diagrams one observs that tg δ presents a maximum of absorption (α - absorption) corresponding to a temperature of 98° ... 100°C, determinated by the motion of some segments from the PVC chains. The curve representing the dielectric constant has an inflexion point which corresponds to the same temperature as the absorption maximum. The curve of the coefficient of dielectric losses has the same aspect as that one obtained for tg δ.

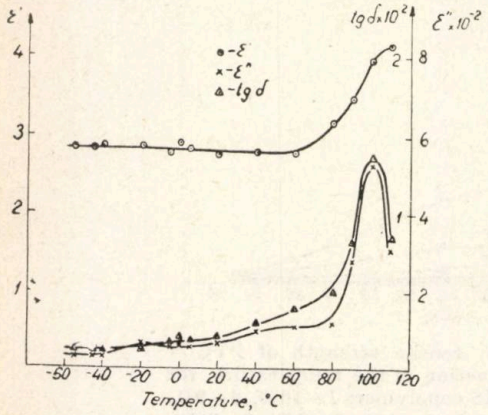


Fig. 3. — Dielectric characteristics of the polyvinyl chloride as a function of the temperature at the frequency 10^6 cps.

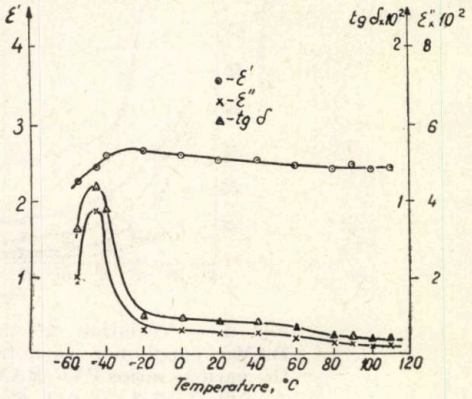


Fig. 4. — Dielectric characteristics of the BAMS copolymer as a function of the temperature at the frequency 10^6 cps.

The diagrams from Fig. 4 represent the variation with the temperature of the dielectric characteristics of the BAMS copolymer.

As in the previous case, tg δ has only one absorption maximum which although it appears at —45°C; it represents also an α - absorption and is determined by the same reasons.

From Fig. 5, which reflects the variation with temperature of the dielectric characteristics of a compound formed from equal parts of PVC and BAMS copolymer, one sees that the diagram which is representing tgδ has two absorption maximums ; their position is corresponding to that observed at the pure polymers. On the dielectric constant diagram one observs two inflexion points at the temperatures corresponding to the absorption maximums of the curve of the variation of tg δ.

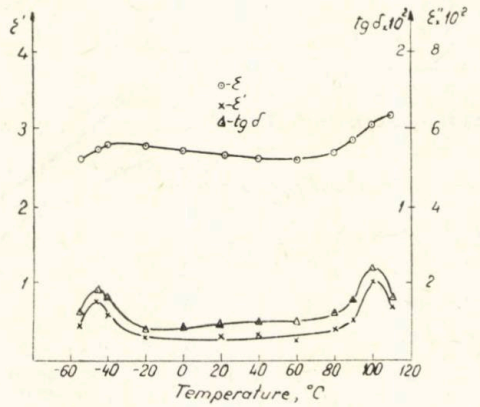


Fig. 5. — Dielectric characteristics of the PVC — BAMS copolymer blend as a function of temperature ; blending ratio 1/1, frequency 10^6 cps.

The diagrams representing the variation of tg δ depending on the temperature, for different ratios PVC/BAMS copolymer, are reflected in Fig.6.

Their analysis shows that for the blend formed from 80% PVC and 20% BAMS copolymer, the tg δ variation curve presents only the absorption maximum corresponding for the PVC ; the maximum specific for BAMS copolymer appears scarcely at the blend which the amount of elastomer is 40%.

Studying the position of the maximums one observs that, while in the blend containing more than 40% PVC they continue at the temperatures corresponding to the pure polymers, for the compounds in which PVC is under this limit the two maximums are displacing one towards the other. The unchanged position of the absorption maximums of the blends with less than 60% BAMS shows that the motion of the segments from the chain of every polymer is not affected by mixing up, that they are macroheterogeneous and, consequently, at these mixing ratios the polymers are incompatible. The absence of displacement of the temperature corresponding to the absorption maximum at the incompatible blends has been observed also by other authors [8]...[10].

The nearness of the absorption maximums in the case of blends containing more than 60% **BAMS** copolymer points out the appearance of interactions between the functional groups of the components present in the system; in this case the vibration motions of the segments of the macromolecules of each other polymer are influenced by the presence of the other component.

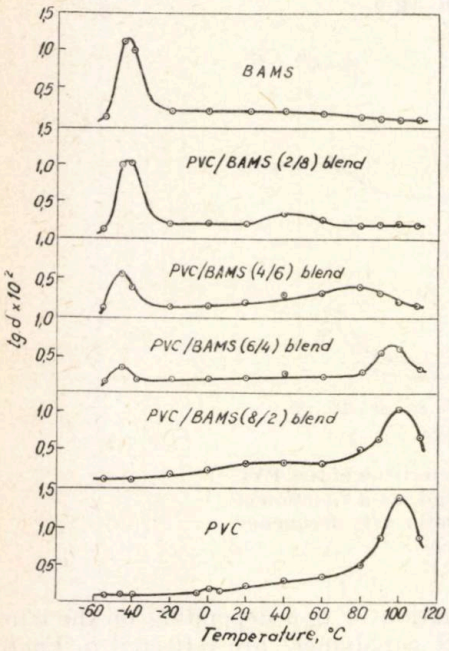


Fig. 6. — Tangent of the angle of dielectric losses as a function of temperature, for various ratios PVC/BAMS copolymer; frequency 10^6 cps.

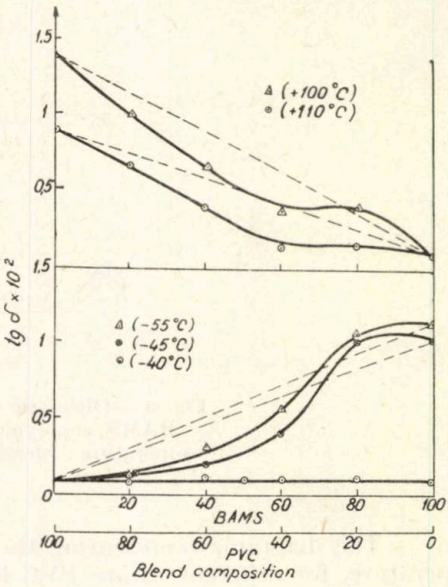


Fig. 7. — Tangent of the angle of dielectric losses as a function of the composition, for various temperatures; frequency 10^6 cps.

The interaction between the macromolecules of the polymers from the system determins an improvement of the reciprocal solubility of the components and respectively their compatibilization.

The appearance of interactions between **PVC** and **BAMS** copolymer macromolecules at the blends in which elastomer is predominant can be explained by the polarization action exerted by the sharp polar groups of **PVC** upon the benzene ring from the chain of the copolymer. The compatibility of the polymers is determined only by a certain ratio between the content in polar groups of the components.

The presence of elastomer chains in the proximity of PVC_i^j macromolecules by their plasticizing effect, determins an increase of the mobility

of their segment, a decrease of the activation energy of the relaxation process and, as a result, a shifting of the absorption maximum towards lower temperatures.

The compatibility of PVC with BAMS copolymer in the range of compositions in which elastomer is predominant (more than 60%) is confirmed also by the data from Fig. 7, where are presented the diagrams representing the tg δ variation depending on the composition of the blend.

From the diagrams one observs that begining from a constant amount of 65 ... 70% BAMS copolymer in the blend, the experimental curves (full line) intersect the additivity line (dotted line).

According to V. N. Kuleznev and V. D. Krylova [11], when for a blend of polymers tg δ has greater values than those calculated by the additivity rule, the components of the system are compatible.

As one see from Fig. 7 this remark is valid only for temperatures corresponding to the absorbtion maximums.

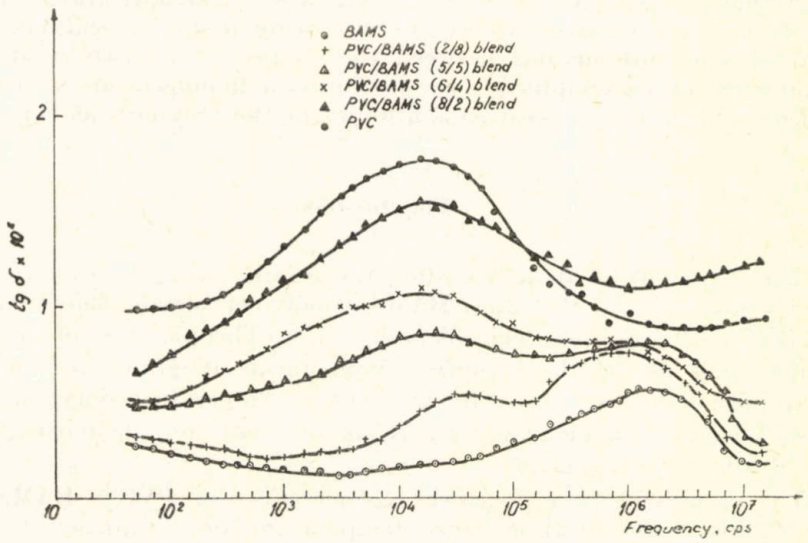


Fig. 8. — Tangent of the angle of dielectric losses as a function of the frequency, for various blending ratios; temperature 25°C.

Similar diagrams with those presented in Fig. 6 for tg δ are obtained also for the variation of the coefficient of dielectric losses depending on temperature. In this case the absorption maximum are much more pronounced but their position does not change. As at the curves tg δ — composition, the diagrams representing the variation of the coefficient of dielectric losses depending on the blend PVC — BAMS copolymer composition intersect the additivity line, dividing the system in two domains — one in which

polymers are incompatible and another one with a good compatibility of the two components. The dielectric constants of the blend formed from PVC and BAMS copolymer change with the composition of the system, without giving special indications about the compatibility of the components.

În Fig. 8 one sees the diagrams representing the tgδ variation depending on frequency for pure polymers and their blends in different proportions. One observs that for the pure polymers the diagrams present only a single absorption maximum. The situation is the same also for the blend containing 20% BAMS copolymer; this fact is explained by the masking of the maximum characteristic for the elastomer by the high values of the losses owed to PVC. For the blend containing 40% and 50% elastomer the diagrams present two absorption maximums at the same frequencies as those observed for the pure polymers. The blend containing 80% elastomer has also two absorption maximums, their position does not correspond with that of the initial polymers, being nearer. The approaching tendency of the absorption maximums from the diagrams tg δ — frequency is determined, as J. P. Nottin [21] did show by the modification of the segments from each polymer macromolecule, owing to the appearance in the system of some interactions between the chains of the two components. The presence of these interactions determins a homogeneous structure of the blend and reflects a good compatibility of the polymers at this mixing ratio.

4. Conclusions

The experimental data regarding the tensile strength and the elongation at break of the PVC and BAMS copolymer blends, show that their compatibility depends on their blending ratio. The presence of one single inflexion point on tensile strength — temperature diagram, and of a pronounced maximum on elongation at break — temperature diagram for the blends which the elastomer amount is greater than 60% demonstrates that these blends are compatible.

The variation of the dielectric characteristics of PVC — BAMS copolymer blends, with blending ratio, temperature and frequency completes the data previous established [7], namely: PVC is incompatible with BAMS copolymer when in the system is the plastomer predominant and compatible with it when the amount of elastomer is predominant.

The separation limit between the domain of compatibility and that of incompatibility is the content of about 60 ... 65% BAMS copolymer and 40 ... 35% PVC.

The compatibility of the blends in which elastomer is predominant can be explained by the polarization effect exerted by the sharp polar groups of PVC upon the benzene polarizable ring from the chain of BAMS copo-

lymer. Only in these kinds of blend the ratio between polar and polarizable groups is favourable to the appearance of some interactions between the chains of the two polymers.

Received, November 6, 1971

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Synthetic and Natural Macromolecules

REFERENCES

1. Feldman D., Rusu M., Materiale Plastice, 7, 106 (1970).
2. Breuers W., Hild W., Wolf H., Plaste und Kautschuk, 1, 170 (1954).
3. Wolf H., Plaste und Kautschuk, 4, 244 (1957).
4. Zelinger J., Heidingsfeld V., Sb. vys. Sk. chem.-technol. Praze, Org., Technol., 9, 63 (1966).
5. Imoto M., Goto K., Ybe A., Ando I., Takimia M., Nippon Gomu Kyokaishi, 38, 649 (1965).
6. Zelinger J., Zitek P., Sb. vys. Sk. chem.-technol. Praze, Org. Technol., 9, 87 (1966).
7. Feldman D., Rusu M., Eur. Polym. J., 6, 627 (1970).
8. Михаилов Г. П., Усп. Хим., 24, 875 (1955).
9. Fujimoto K., Yoshimiga N., Nippon Gomu Kyokaishi, 38, 248 (1965).
10. Fujimoto K., Yoshimiga N., Nippon Gomu Kyokaishi 39, 919 (1966).
11. Кулезнев В. Н., Крылова В. А., Колл. Ж., 30, 44 (1968).
12. Nottin J. P., J. Chimie Physique, 63, 1091 (1966).

STUDIUL COMPATIBILITĂȚII POLICLORURII DE VINIL CU ALȚI POLIMERI

III. Amestecuri de policlorură de vinil cu copolimer butadien-α-metilstirenic.

(Rezumat)

Se încearcă aprecierea compatibilității policlorurii de vinil (PVC) cu copolimerul butadien-α-metilstirenic folosind proprietățile dielectrice și indicii fizico-mecanici determinați în diferite condiții de temperatură și frecvență.

Rezultatele obținute pun în evidență dependența compatibilității polimerilor studiați de raportul de amestecare. Sistemele ce conțin sub 60% copolimer butadien-α-metilstirenic sînt incompatibile, în timp ce amestecurile în care conținutul de elastomer depășește această limită sînt compatibile.

Compatibilitatea amestecurilor în care predomină copolimerul butadien-α-metilstirenic este pusă pe seama acțiunii de polarizare pe care o exercită grupele puternic polare din PVC asupra nucleului benzenic din macromolecula elastomerului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 667.22/.28; 667.472

UNELE OBSERVAȚII CU PRIVIRE LA MODIFICĂRILE CE INTERVIN LA VOPSIREA UNEI FIBRE POLIACRILONITRILICE CU ALBASTRU DE METILEN

DE

MIȘILIM GRINDEA și DINU MARIN

1. Introducere

În spectrul de rezonanță magnetică nucleară (RMN) al copolimerilor apar vibrațiile caracteristice protonilor conținuți de unitățile monomere înglobate (făcînd parte din următoarele categorii : protoni metilenici, protoni metilici, protoni metinici, respectiv protonii aromatici din nucleul fenilic). Pe de altă parte pentru polimerul vopsit apar și vibrațiile caracteristice protonilor conținuți în colorant, suprapunîndu-se peste vibrațiile menționate mai sus.

Totodată ținînd cont de faptul că polimerul vopsit studiat posedă un conținut ridicat de acrilonitril nu se solvă în solvenți obișnuit utilizați pentru RMN (tetraclorură de carbon, sulfură de carbon, cloroform deuterat), solvenți aprotonici sau deuterați [1]... [3]. Prin urmare am fost nevoiți să utilizăm pentru obținerea spectrului RMN dimetilsulfoxid deuterat. Utilizarea acestui solvent permite o rezoluție relativ bună a spectrului poliacrilonitrilului fiind un solvent bun al acestuia chiar la temperaturi joase (80°C), pe de altă parte însă, prezintă următoarele dezavantaje :

a) Solventul conține totdeauna o fracțiune incomplet deuterată (prin urmare conține grupe metil ce vor da vibrații caracteristice îngreuind interpretarea spectrului RMN dat de polimerul respectiv).

b) Dimetilsulfoxidul deuterat fiind foarte higroscopic nu poate fi exclus complet fenomenul de absorbție a apei de către acesta în timpul dizolvării și respectiv în timpul determinărilor (prin urmare vor apare vibrațiile caracteristice datorită hidrogenului din grupa hidroxilică apoasă absorbită de solvent sau chiar de fibra dizolvată).

c) Miscibilitatea tetrametilsilanului folosit drept referință internă în dimetilsulfoxid deuterat nu este perfectă.

Ca inconvenient trebuie menționat și faptul că pentru o rezoluție mai bună a spectrului polimerului, respectiv pentru evitarea absorbției de apă, ar fi mai bine să se lucreze la temperaturi ce depășesc 100° C, ceea ce însă face dificilă utilizarea tetrametilsilanului. Totodată trebuie menționat faptul că pe lîngă aceste dezavantaje, adică: suprapunerea vibrațiilor caracteristice cauzate de polimer, impurități din solvent, impurități din polimer, impurități din colorant, se mai adaugă și faptul că, comonomerii sînt conținuți în proporție relativ redusă de polimerii studiați și de faptul că însăși în literatura de specialitate problema elucidării structurii poliacrilonitrilului prin RMN este foarte mult controversată și insuficient elucidată.

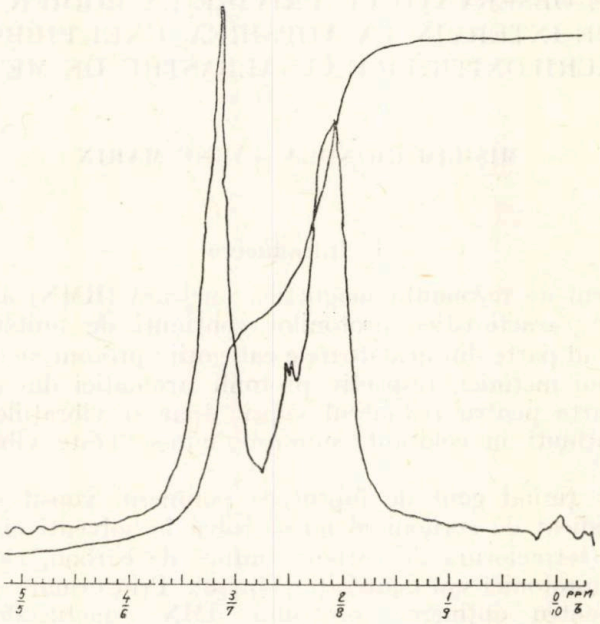


Fig. 1. — Spectrul RMN al omopolimerului acrilic.

2. Partea experimentală

Fibra din copolimer acrilonitrilic — α-metilstiren — acetat de vinil s-a dizolvat în dimetilsulfoxid deuterat la temperatura de 80°C folosind tetrametilsilanul drept referință internă. În vederea interpretării datelor experimentale s-au efectuat trei serii de determinări pe un aparat JEOL folosind fibra poliacrilonitrilică albă, vopsită cu albastru de metilen și un omopolimer nitrilacrilic preparat de noi utilizînd peroxidul de lauroil drept inițiator radicalic.

3. Discuția spectrelor RMN

Examinarea comparativă a celor trei spectre de RMN pune în evidență existența unor diferențe relativ mici între acestea în ce privește poziția benzilor caracteristice, dar prin compararea absorbțiilor intregrate —de la 6,83 τ (OH datorită absorbției apei de polimer și de dimetilsulfoxid); 7,42 τ (CH_3— impuritate din dimetilsulfoxid deuterat respectiv conținut de

Fig. 2. — Spectrul RMN al fibrei poliacrilonitrilice albe.

unitățile comonomere), respectiv 7,85 τ (domeniul metilic și metilenic) — se poate constata existența unui conținut de hidrogen hidroxilic mai ridicat în fibra albă, o rezoluție mai bună a spectrului RMN și o absorbție relativ mai mare în domeniul metilic-metilenic pentru fibra nevopsită în comparație cu fibra vopsită. Tabelul 1 conține intensitățile integrale ale acestor trei vibrații carcteristice amintite.

Tabelul 1

τ	6,83	7,42	7,85
Intensitatea integrată pentru fibra albă	47	32	60
Intensitatea integrată pentru fibra vopsită	26	26	33
Intensitatea integrată pentru omopolimer	62	38	52

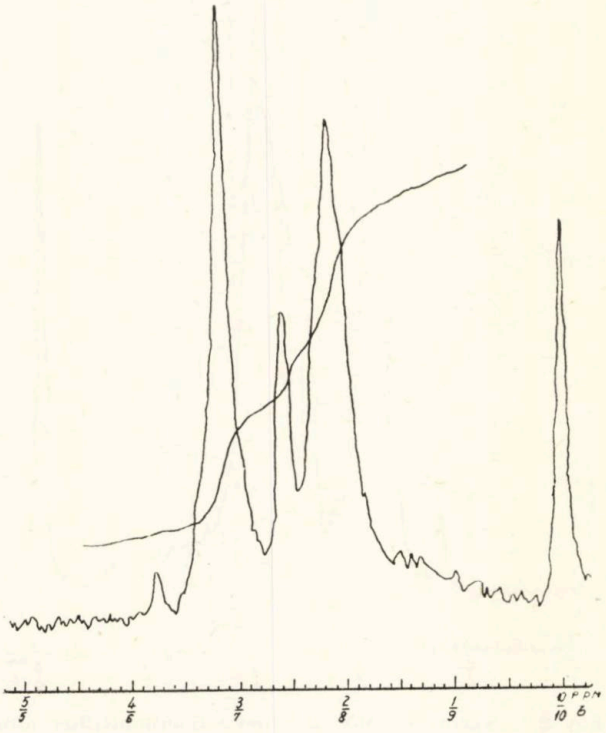


Fig. 3. — Spectrul RMN al fibrei vopsite.

4. Concluzii

Scăderea hidrofilităţii fibrei precum şi a capacităţii de solvire a ei în urma vopsirii cu albastru de metilen, după cum arată spectrele RMN, duc la concluzia că aceste fenomene s-ar putea datora atît blocării grupelor hidrofile de către colorant, cît şi a unor modificări structurale intervenite în procesul de vopsire. Ţinînd cont de natura copolimerului analizat rămîne

ca valabilă această din urmă ipoteză. În concluzie procesul de vopsire a fibrei decurge în condiții mult mai dure, copolimerul vopsit prezintă interacțiuni protonice mult complexe, respectiv structuri puțin solubile, cauzate de procesul de vopsire, toate aceste condiții făcînd imposibilă o determinare exactă a unor aspecte mai fine ale structurii polimerului vopsit, ca de exemplu problema naturii legăturii colorant—fibră.

Considerăm că această problemă s-ar putea rezolva numai prin prepararea unor structuri model pentru polimerii și copolimerii respectivi, ceea ce însă nu intră în obiectivul lucrării noastre.

Primită la 5 iulie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Yamadera R., Murano M., Polymer Letters, **3**, 821-824 (1965).
2. Matsuzaki K. a.o., Polymer Letters, **4**, 93-96 (1966).
3. Murano M., Die Makromolekulare Chemie, **112**, 281-285 (1968).

EINIGE BEMERKUNGEN ÜBER DIE ÄNDERUNGEN, DIE BEI DER FÄRBUNG EINER AKRYLFASER MIT METHYLENBLAU, AUFTRETEN

(Zusammenfassung)

Es wurden die Ramanspektren einer gefärbten und ungefärbten Akrylfaser und eines Akrylnitrilhomopolymers untersucht.

Der Vergleich der drei Spektren ergab das Bestehen relativ kleiner Differenzen was die Position ihrer charakteristischen Spektralbänder betrifft, aber der Vergleich der integrierten Intensitäten der drei Spektren bei 6,83 τ, 7,42 τ und 7,85 τ zeigte die Existenz eines grösseren Hydroxylwasserstoffgehaltes bei der ungefärbten Faser, ein besseres Bild des RMN-Spektrums und eine relativ grosse Absorbtion im Bereich Methyl —Methylen bei der ungefärbten Faser.

Dieses ist auf einige Strukturänderungen, die während des Färbeprozesses stattfinden, zurückzuführen.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 1–2, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 535.243; 667.622.332

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE REACȚIILOR DE CULOARE DINTRE COLORANȚI BAZICI ȘI METALE

REACȚIA DINTRE ASTRAZONBLAU 5GL ȘI Fe(III)

DE

GH. C. CONSTANTINESCU

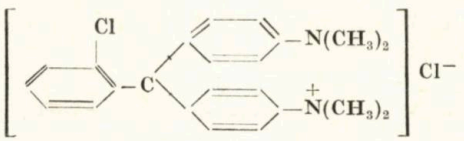
1. Introducere

Coloranții bazici dau cu anionii complecși ai unor metale combinații de cuplare, care se stabilizează prin extracție în solvenți organici. Studii teoretice în acest sens au fost întreprinse de H. Onishi și E. B. Sandell [1], F. Culkin și J. P. Riley, [2] și alții. Mulți dintre reactivii organici propuși pentru determinări analitice sau extracție, conțin în moleculă un auxocrom de tipul $=\overset{+}{N}<\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$, fixat pe structuri cromofore de coloranți aparținînd diferitelor clase.

Astrazonblau 5GL, colorant din clasa celor trifenilmetanici, a fost încercat de C. Constantinescu, A. Șerbănescu, și colaboratori [3], [4], prin complexare cu ioni conținînd Tl (III), In (III) și Ga (III).

În lucrarea de față prezentăm rezultatele cercetărilor întreprinse în legătură cu reacția de cuplare a ionului $(FeCl_4)^-$ și colorantului susmenționat. Sărurile Fe (II) nu reacționează cu acest colorant în condițiile de lucru aplicate de noi.

Astrazonblau 5GL (Bayer), avînd formula chimică



$M = 399{,}11$

a fost purificat de noi, deoarece conținea, în forma livrată de fabrică, numai circa 45% substanță activă. Stabilirea purității s-a făcut prin precipitare cu bicromat de potasiu și determinarea excesului cu tiosulfat de sodiu [5]. Prin recristalizări s-a obținut o puritate de 73,95%.

2. Partea experimentală

Studiul reacției de culoare dintre Astrazonblau 5GL și Fe (III) a fost efectuat în mediu de acid clorhidric. În prezența acidului bromhidric reacția nu are loc.

2.1. Reactivi folosiți

a) Soluție $FeCl_3$ în HCl. S-a lucrat cu soluții de concentrații 2 și cu 3.10^{-3} *M*, 0,5 sau 1 cmc HCl 6*N*, la 100 cm^3 soluție.

b) Soluție Astrazonblau 5GL 3.10^{-3} *M* în apă.

c) Soluție HCl 6*N* și 9*N*.

d) Solvenți — Benzen : Metiletilcetonă = 2 : 1.

Determinările au fost efectuate cu un spectrofometru tip Eppendorf-Hamburg, cuve de 1 cm grosime.

2.2. Procedeul de lucru

În flacoane cotate de 50 cm^3 se adaugă din biurete soluțiile de Fe (III), apă distilată, acidul clorhidric și colorantul, astfel încît volumul total al soluției apoase să fie 10 cm^3. Probele se amestecă puternic cu 20 cm^3 solvent (amestec benzen : metiletilcetonă = 2 : 1). Amestecarea s-a realizat mecanic timp de 5 min utilizîndu-se un agitator orizontal. În mod analog se pregătește proba oarbă, cu deosebirea că în locul soluției de Fe (III) se lucrează cu apă distilată căreia i s-a adăugat aceeași cantitate de HCl 6*N* ca și probei cu fier. Reacția dintre Astrazonblau 5GL și Fe (III), în prezența unui exces de ioni H^+ și Cl^-, se caracterizează prin formarea unor complecși de cuplare, insolubili în apă, solubili în solvenți organici, capabili să dea combinații oxonice (în cazul nostru metiletilcetona) și cu o permitivitate mai mică decît a apei, pentru a micșora disocierea compusului de adiție format. Față de cele două faze în contact, compusul de cuplare se repartizează predominant în faza organică, putînd fi astfel separat și analizat.

2.3. Stabilirea condițiilor optime de reacție

Reactivul utilizat prezintă în apă — forma ionică — un maxim de absorbție la $\lambda = 640$ nm ; în forma moleculară — soluție organică — are un maxim la 600 nm.

Complexul format prezintă maximul de absorbție ușor deplasat batocrom (în jur de 610 nm) față de spectrul molecular al colorantului. Este deci foarte probabilă formarea unor compuși cu transfer de sarcină ($\sigma-\pi$).

3. Rezultate experimentale

a) *Aciditatea soluției.* Reacția este caracteristică numai la concentrații foarte mari ale ionilor H^+ în soluție. Extincții maxime s-au obținut la soluții de concentrații 2,5 ... 3*N* HCl (Fig. 1). La normalități mai mari (3,5 ... 6*N*) extincțiile sînt mici, spre deosebire de reacția dată de Ga, In, Tl cu același colorant [3], [4]. Este stabilit astfel un criteriu analitic important, acela de a diferenția lărgimea intervalului de stabilitate maximă a complexului colorat.

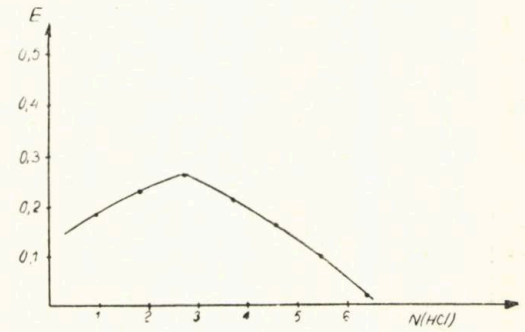


Fig. 1. — Influența acidității soluției Astrazonblau 5GL Fe (III) $2.10^{-3}M$.

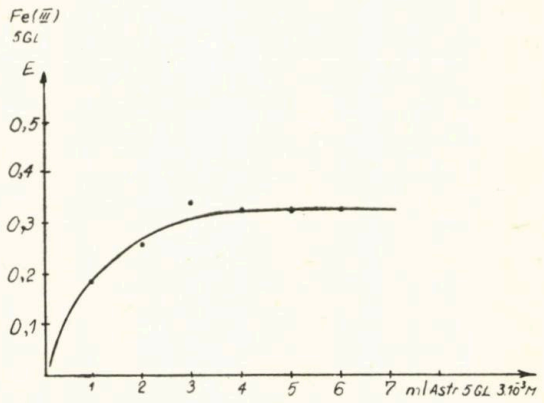


Fig. 2. — Dependența extincției de cantitatea de colorant adăugată.

b) *Concentrația colorantului* și influența ei asupra extincției se pot urmări în fig. 2. Un exces de colorant este necesar în condițiile acidității soluției stabilite de noi.

c) *Solvenții* cei mai indicați s-au dovedit a fi cetonele (formarea combinațiilor oxonice scade în seria RCOH>RCOR>RCOOR>RCOOH>ROH>ROR, adică de la cetone și aldehide la eteri). Deoarece cetonele extrag în același timp și cantități de colorant liber, se preferă amestecul cu benzen sau toluen. Extincții maxime au fost obținute de noi cu amestec benzen : metiletilcetonă = 2 : 1. Volumul fazelor s-a menținut constant și anume : faza organică/faza apoasă = 10/20 cm^3.

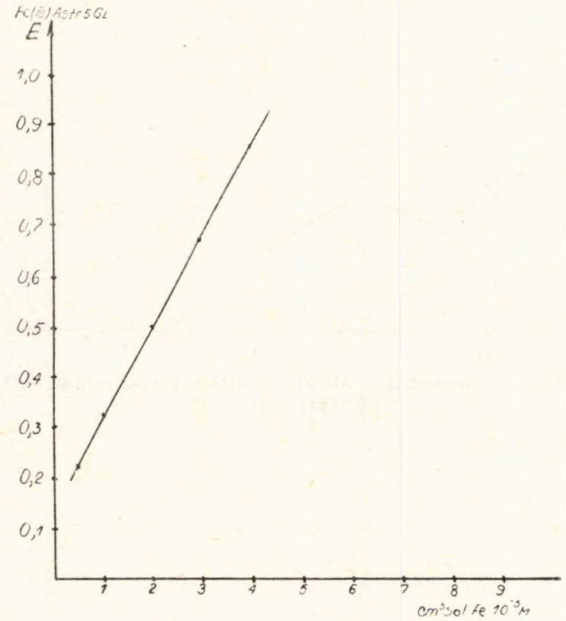


Fig. 3. — Dependența extincției de concentrația soluției de Fe (III).

d) *Dependența extincției de concentrația ionilor de metal* este redată în fig. 3. Se constată o bună concordanță cu legea Lambert-Beer în domeniile 0,5...4 cm^3 sol. $10^{-3}M$ Fe (III), adică un conținut al fazei apoase de 2,8...22 μg Fe/cm^3.

Stabilitatea complexului este de 10 ore.

e) *Coeficientul molar de extincție* pentru faza organică este

$$\varepsilon = 3{,}3.10^{-4}.$$

f) *Raportul de combinare*, reprezentat în fig. 4, stabilit pe baza perechilor de soluții izomolare [7], a fost găsit de 1 : 1. S-au utilizat soluții 1.10^{-3} și $3.10^{-3}M$ colorant și Fe (III). Reacția poate fi deci de tipul :

$$ACl + FeCl_3 + (HCl) \rightleftarrows A[FeCl_4] + (HCl),$$

unde A = Astrazonblau 5GL,

g) *Gradul de disociere* a fost calculat cu ajutorul relației [8]:

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} = \frac{0{,}98 - 0{,}62}{0{,}98} = 0{,}36,$$

unde: E_m — extincția obținută cu exces de colorant, E_s — extincția obținută cu cantități stoechiometrice.

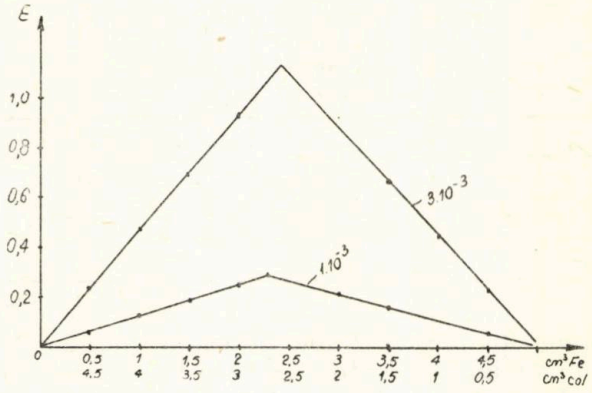


Fig. 4. — Raport de combinare.

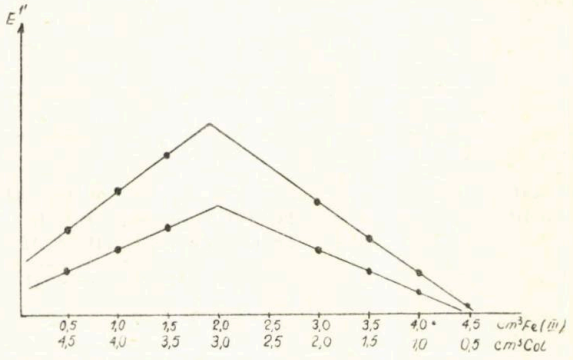


Fig. 5. — Constanta de instabilitate.

h) *Constanta de instabilitate* se poate calcula pe baza datelor experimentale utilizîndu-se legea lui Ostwald sau se poate determina prin metoda dreptelor cu perechi de soluții neizomolare după Job [8]. În fig. 5 se prezintă rezultatele obținute cu metoda dreptelor. Soluțiile folosite au fost:

Fe(III) $1.10^{-3}M$/ colorant $3.10^{-3}M$, Fe (III) $4.10^{-4}M$/colorant $1{,}2.10^{-3}M$.

Utilizîndu-se formula simplificată (aplicabilă la sisteme bifazice cu raportul de combinare molar de 1 :1) :

$$K_{inst} = \frac{G[(1+p)x - 1]^2}{(p-1)\ (1-2x)},$$

x se determină din grafice și reprezintă punctele de intersecție ale dreptelor :

$$p = \frac{\text{conc. molară a colorantului}}{\text{conc. molară a metalului}}.$$

Valorile astfel obținute sînt redate de tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile lui $K_{inst.}$

	G	p	x	$K_{inst.}$
Prin metoda dreptelor	4.10^{-4}	3	0,40	$3{,}60.10^{-4}$
Prin metoda dreptelor	1.10^{-3}	3	0,38	$2{,}66.10^{-4}$
După legea diluției				$6{,}06.10^{-4}$

$K_{inst.\ med.} = 4{,}1.10^{-4}$

i) *Interferențe.* În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute prin adăugarea de ioni străini la o cantitate de ioni Fe (III) menținută constantă. Reacția dintre Astrazonblau 5Gl și $(FeCl_4)^-$ este deranjată de prezența unor ioni în ordinea : Au (III) > Ga(III) > In (III) > Tl(III) > Sb(III) precum și de cantități mari de Ni.

Tabelul 2

Interferențe

Ioni adăugați		E^1_{579}
Fe (III) 1 cm³ $3.10^{-3}M$	–	0,50
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Ga (III) 0,5 cm³ 2.10^{-3} M Ti (III) 1 cm³ 1.10^{-2} M Te (III) 3 cm³ 2.10^{-4} M	0,70 0,50 0,80
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Sb (III) 1 cm³ 1.10^{-3} M	0,935
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Ge (III) 1 cm³ 1.10^{-3} M	0,585
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Bi (III) 3 cm³ 2.10^{-4} M	0,58
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Co (II) 1 cm³ 1.10^{-3} M	0,53
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Ni (II) 1 cm³ 1.10^{-2} M	0,61
Fe (III) 1 cm³ 3.10^{-3} M	Sb (reacția Astr. $[SbCl_6]$, cu $NaNO_2$ și uree) 1 cm³ 1.10^{-3}	0,76

3. Concluzii

Pe baza rezultatelor expuse mai sus se poate trage concluzia că reacția dintre Astrazonblau 5Gl și Fe (III) întrunește principalele condiții pentru a fi recomandată în scopuri analitice sau extractive.

Primită la 3 iulie 1971

Institutul politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej", București,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Onishi M., Sandell E.B., Analitica Chimica Acta, **13**, 159-165 (1965).
2. Culkin F., Riley J.P., Analyst, **83**, 208 (1958).
3. Constantinescu C., *Studiul spectrofotometric al reacției dintre Tl(III) și Astrazonblau 5GL.* Revista de chimie analitică (sub tipar).
4. Costinescu C., Șerbănescu A., Constantinescu C., Bănățeanu Gh., *Studiul comportării analitice spectrofotometrice a ionilor de In(III) și Ga(III) în combinație cu albastru astrazon 5GL.* Revista Petrol și Gaze (sub tipar).
5. Кульберг М.Л., *Органические реактивы в аналитической химии.* М., 1950.
6. Ластовский Р.П., Вейнштейн И.Й., *Технический анализ в промышлености промежуточных продуктоз и красителей.* Гл. XIII, Госхимиздат, М.—Л., 1959.
7. Majundar A.K., Savariar C.P., Analyt. Chim. Acta, **21** (1), 47 (1959).
8. Ripan R., Popper E., Liteanu C., *Chimie analitică calitativă.* Buc., 1963.
9. Job P., Justus Liebigs Ann. d. Chem, **10**, *9*, 113 (1928).

ÉTUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES DES RÉACTIONS DE COULEUR ENTRE COLORANTS BASIQUES ET MÉTALLES

Note I

Le réaction entre Astrazonblau 5GL et Fe(III)

(Résumé)

On a étudié les conditions dans lesquelles on obtient des combinaisons complexes $(FeCl_4)^-$ avec le colorant triphénylméthanique Astrazonblau 5GL. Dans un milieu très acide, les ions Fe^{3+} à l'encontre des ions Fe^{2+}, réagissent avec le colorant, en formant des combinaisons peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans le mélange benzène—méthyléthylacetone 2 : 1.

Les spectres d'absorbtion des combinaisons extraites dans la phase organique présentent des maxima à 600 et 640 nm. Le rapport de combinaison métal—colorant à été de 1 : 1. On a trouvé par voie expérimentale que la constante d'instabilité du ion $(FeCl_4)^-$, dans la réaction étudiée, était de $4{,}1.10^{-4}$.

Pour un contenu de 3...22 μg Fe/cm^3, la réaction vérifie la loi Lambert-Beer et possède les qualités nécessaires pour la recommander à des buts analytiques.

R
71812

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVIII (XXII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1972

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVIII (XXII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1972

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3–4 1972

Secția II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

MILTIADE G. FILIPESCU, CORNELIA BOTEZ, AURELIA MOVILEANU, DIDINA NACU și IULIAN GABE, Unele aspecte privind colorația șisturilor negre de la Covasna (rom., rez. engleză) . . . 9

TIBERIU GOLGOȚIU, I. ROȘCA și VALERIU PETRACOVSCHI, Studiul termogravimetric și al spectrului de absorbție în infraroșu al formiatului complex de fier (III) (rom., rez. franc.) 21

D. I. ERISTAVI, V. D. ERISTAVI și S. A. KEKELIA (U.R.S.S.), Determinarea polarografică a beriliului în aliaje berilice (rusă, rez. rom.) 33

TIBERIU GOLGOȚIU și VIOLETA ROTARU, Studiul cineticii descompunerii termice a tiosulfatului de sodiu (rom., rez. germ.) . . 37

I. TEOREANU și NGUYEN NGOC ANH, Corelații între efectul coroziv al apelor cu conținut de săruri și natura ionilor componenți ai acestora la întărirea silicaților de calciu (engl., rez. rom.) . . 45

JULIETA LINDE, ANGELA LUCA și MARIA APOSTOLESCU, Studiul sistemului azotat de uranil — vanilină (franc., rez. rom.) 53

C. CALISTRU, I. BALASANIAN și I. GRIGORIU, Stoichiometria și analiza termodinamică a procesului de prăjire oxidantă a concentratelor de molibdenită (rom., rez. germ,). 61

ȘT. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și I. BALASANIAN, Posibilități de utilizare a rezistenței de polarizare la evaluarea vitezelor de coroziune (rom., rez. germ.) 71

AL. STANCU și C. CALISTRU, Contribuție la cercetarea procesului de condensare a acidului sulfuric (rom., rez. engl.) 77

ȘT. IVĂȘCANU, FLORIN BANDRABUR, VALER TOC și IOSIF FAZECAȘ, Comportarea anozilor folosiți la zincarea electrolitică din soluții alcaline cu cianuri (franc., rez. rom.). 85

Pag.

IANCU HÎNCU, MATEI MACOVEANU și IOLANDA ENESCU, Simularea răspunsului dat de emisarul Bahlui la descărcările de poluanți (rom., rez. franc.) 91

GH. BOTEZ, I. COCÎRLĂ, I. MAZILU și M. NICU, Cromanone provenite din derivați sulfonamidați ai acizilor β - fenoxi-propionici (rom., rez. germ). 97

MARIA TUTOVEANU, Noi semi- și tiosemicarbazide ale acizilor bibazici și produse de ciclizare (franc., rez. rom.). 103

GH. BOTEZ și CORNELIU ONISCU, Spectre de rezonanță magnetică nucleară ale derivaților aril-oxialchil-carboxilici sulfonamidați (I) (rom., rez. franc.) 107

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIȚĂ și SUZI STEINBERG, Reacții ale hidrazidelor acizilor aminobenzoici (franc., rez. rom.). 113

CORNELIU ONISCU și GH. BOTEZ, Spectre de rezonanță magnetică nucleară ale derivaților oxilalchil-carboxilici sulfonamidați (II) (rom., rez. franc.) 119

MARIA TUTOVEANU, ANCA KASPER și SUZI STEINBERG, Noi derivați ai acizilor β-naftoxiacetici (germ., rez. rom). 125

CRISTOFOR SIMIONESCU și VIRGIL BULACOVSCHI, Dehidrohalogenpolimerizarea 1,4 bis (α ,β - dibrometil) benzenului cu carbură de calciu în soluție (IV) (engl., rez. rom.). 137

DOREL FELDMAN, DOMNICA FURNICĂ, VIOLETA NUȚĂ și C. V. UGLEA, Caracterizarea policlorurii de vinil (II) (engl., rez. rom). 149

DINU MARIN și MIȘILIM GRINDEA, Modificări structurale ale fibrei poliacrilonitrilice observate pe cale roentgenografică în urma tratamentelor hidrotermice la temperatura de 100°C (rom., rez. germ.) 155

RECENZII 161

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 550.4;552.43

UNELE ASPECTE PRIVIND COLORAȚIA ȘISTURILOR NEGRE DE LA COVASNA

DE

Acad. MILTIADE G. FILIPESCU, CORNELIA BOTEZ, AURELIA MOVILEANU, DIDINA NACU și IULIAN GABE

1. Introducere

Coloraţia neagră a şisturilor de pe valea Covasna a constituit obiectul unor ample discuţii. G. Macovei şi I. Atanasiu [10], considerînd aceste şisturi roci-mamă de petrol, atribuie culoarea neagră substanţei bituminoase. I. Băncilă [1] apreciază că acest caracter este determinat de asocierea substanţei bituminoase cu hidrotroilita. În anul 1952 M. G. Filipescu [4], bazîndu-se pe faptul că şistul negru în pulbere, topit cu Na_2CO_3, colora topitura în verde-albastru, coloraţie caracteristică pentru mangan, atribuie culoarea neagră a şisturilor, oxizilor de mangan. Ulterior M. G. Filipescu şi colaboratorii [5], [6] elucidează numai parţial coloraţia şisturilor negre.

Conţinutul de C_{crg} indică frecvente nivele cu caracter de facies reducător sau puternic reducător, favorabil menţinerii C_{org} dispersat. În cazul acestor nivele coloraţia neagră se poate atribui substanţei bituminoase. În cazul altor nivele, care manifestă caracter de facies oxidant — C_{org} în jur de 0,1%—, culoarea neagră nu poate fi determinată de conţinutul organic, ci de oxizii de Mn^{4+} [6].

Pigmentaţia neagră a nivelelor cu facies reducător sau puternic reducător se poate datora, însă, atît substanţei bituminoase cît şi particulelor cărbunoase sau unor componenţi anorganici. Pentru a face unele precizări în acest sens ne-am propus să studiem natura componenţilor anorganici şi organici, care pot determina un caracter sau altul. În acest scop s-au ales probele cele mai concludente, de coloraţie intens neagră, din acelaşi profil de la Covasna, complexul sferosideritic şi complexul şistos. Profilul geologic este reprezentat în fig. 1.

Consideraţiile generale asupra structurii geologice a acestui profil sînt făcute în lucrările anterioare [13], [15].

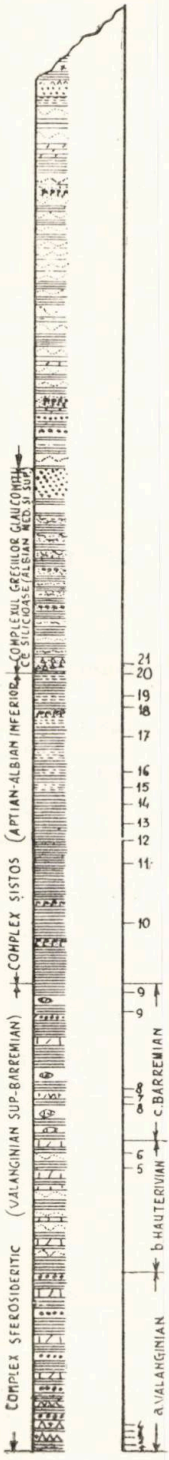


Fig. 1. — Coloană stratigrafică a seriei şisturilor negre de la Covasna.

2. Caractere petrografice și chimice

Principalele tipuri de roci care formează cele două complexe din seria șisturilor negre de la Covasna, sînt : șisturile argiloase negre și argilele compacte silicefiate negre ; subordonat se întîlnesc lidiene și spongolite.

Șisturile negre argiloase se desfac în lamele plane subțiri, culoarea este neagră, luciul mat. Cu acid clorhidric produc puțină efervescență, prin încălzire degajă miros de gudron și dau cu greu puțină flacără luminoasă. Sub microscop se constată materie argiloasă impregnată cu substanță bituminoasă de culoare brună închis și componente detritice ca : granule de cuarț și particule de cărbune. Prin calcinarea rocii dispare substanța de natură organică și se pun în evidență particule de oxid feric rezultate prin oxidarea piritei conținute în masa șistului.

Argilele compacte silicefiate se deosebesc de șisturile argiloase negre prin casura subconcoidală pînă la concoidală. Sub microscop se recunoaște impregnația de culoare brună datorită substanței bituminoase. Masa fundamentală este izotropă, probabil datorită materiei argiloase și opalului, în aceasta fiind incluse rare și mici cristale de cuarț, granule fine de pirită, uneori plaje calcitice și pigmentație fină cărbunoasă.

Chimismul acestor roci rezultă din tabelul 1, unde sînt consemnate datele analitice. Din aceste date se constată, în primul rînd, conținutul foarte ridicat de SiO_2, pînă în jur de 90%, ceea ce arată diageneza silicioasă a sedimentelor. Conținutul redus de Al_2O_3, în majoritatea probelor pînă la 10%, susține existența de silice liberă. Raportul molar SiO_2/Al_2O_3 al acestor probe variază între 11,54 și 37,75, valoarea medie fiind 19,83.

Caracterul carbonatat, care se manifestă prin valorile conținutului în CO_2, CaO și MgO, este mai evident în complexul sferosideritic. Aici aproape toate probele conțin CO_2 mineral, CaO și MgO. În complexul șistos majoritatea probelor sînt lipsite de carbonați precum și de CaO și MgO, cu excepția probelor *14*, *15*, *17*, la care conținutul în CO_2 mineral și CaO prezintă valorile maxime pe profil.

Conținutul în Mn, care a făcut obiectul discuțiilor privitoare la colorația neagră a șisturilor, este de ordinul 10^{-2} % Mn. Valoarea medie $M_{20} = 0{,}041\%$ Mn, concordă cu datele lui J. Green [7] pentru acest tip de roci (0,03% Mn) și indică un caracter de element minor. În ipoteza că acest conținut ar putea influența culoarea șisturilor, manganul trebuie să ocupe o poziție intermediară între faciesul mineralelor de Mn^{4+} și a celor conținînd Mn^{2+}.

Titanul variază în limitele 0,12...0,68% TiO_2. Conținutul mediu (0,41% TiO_2) este mai mic decît valoarea medie (0,72% TiO_2) menționată de K. Rankama și Th. Sahama [11] pentru argile șistoase. În eventualitatea unor minerale de titan conținute în șisturi, acestea nu pot influența culoarea șisturilor negre.

Privitor la comportarea geochimică a vanadiului este cunoscută concentrarea în mineralele de Ti de origine magmatică, datorită relației de izomorfism între ionul Ti^{4+} cu raza 0,64Å și ionii V^{3+} cu raza 0,65Å și V^{4+}

Tabelul 1

Compoziția chimică a rocilor

Nr. probei	Denumirea rocii	H_2O^- %	Pierderi calcinare %	CO_2 %	C_{org} %	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	TiO_2 %	FeO %	CaO %	MgO %	Mn %	V p.p.m.
	Complexul șistos													
21	Lidiene	0,51	2,85	—	0,82	88,73	0,90	6,85	0,25	0,50	—	—	0,093	—
20	Argile compacte silicefiate negre	0,60	3,78	—	0,76	84,95	1,87	5,75	0,37	0,71	—	—	0,008	60
19	Argile compacte silicefiate negre	0,90	4,70	—	1,33	81,91	1,90	7,40	0,25	0,68	—	—	0,012	105
18	Argile compacte silicefiate negre	0,48	7,20	—	0,86	88,09	1,98	3,97	0,25	0,25	—	—	0,059	55
17	Argile silicefiate negre	0,36	7,86	5,57	0,71	76,18	1,31	4,22	0,38	1,04	7,48	0,11	0,108	105
16	Șisturi negre argiloase cu spărtură neregulată	1,20	5,95	—	1,50	78,38	2,20	9,30	0,43	0,50	—	—	0,044	60
15	Șisturi negre argiloase	1,16	3,13	3,85	1,54	67,54	1,61	11,07	0,55	0,86	5,70	0,12	0,043	100
14	Șisturi negre micacee silicefiate	0,45	5,64	7,91	0,83	68,90	0,96	5,40	0,25	1,04	9,45	1,04	0,066	100
13	Lidiene	0,35	3,02	—	0,80	89,90	0,68	3,90	0,18	0,52	—	—	0,009	105
12	Șisturi argiloase negre silicefiate	1,40	6,27	—	2,36	80,06	1,03	8,82	0,37	0,61	—	—	0,005	20
11	Șisturi argiloase cafenii cenușii	1,38	6,21	—	1,99	66,26	1,57	17,30	0,62	2,30	—	—	0,028	150
10	Șisturi argiloase negre silicefiate	1,24	7,85	—	2,68	69,70	1,66	14,37	0,37	1,22	—	—	0,015	150
	Complexul sferosideritic													
9	Șisturi argiloase negre	2,08	9,84	2,97	1,14	60,17	1,96	16,97	0,56	1,54	4,28	1,60	0,065	230
8	Șisturi negre	1,22	6,07	3,00	0,91	72,16	1,48	10,62	0,50	1,29	2,67	1,41	0,090	200
7	Spongolite	1,07	5,81	—	2,16	81,38	0,76	8,37	0,37	1,04	—	—	0,043	135
6	Șisturi negre micacee	0,87	14,55	3,55	5,02	59,33	2,20	14,02	0,37	1,36	5,52	0,29	0,008	96
5	Șisturi negre	0,62	4,54	—	1,11	84,07	1,08	7,00	0,50	0,75	—	—	0,014	90
4	Lidiene	0,61	4,62	0,95	1,22	82,19	0,85	6,80	0,37	1,36	1,34	0,16	0,038	20
3	Șisturi negre	1,24	6,97	0,80	1,60	73,78	1,65	11,22	0,68	1,00	1,24	0,63	0,050	120
2	Lidiene	0,52	3,88	1,41	1,47	83,03	0,92	6,87	0,37	0,71	1,60	0,10	0,037	135
1	Argile silicefiate negre	0,61	7,56	3,55	1,61	73,86	1,50	7,90	0,50	1,13	4,28	0,10	0,134	120

cu raza 0,61Å. Aceeași relație de izomorfism poate fi aplicată și în cazul rocilor analizate, unde se constată o dependență între conținutul de Ti și cel de V (fig. 2). După cum menționează M. S a v u l și colaboratorii [12], conținutul de Ti al șisturilor negre provine din particulele detritice formate din minerale de titan. Vanadiul în acest caz este un însoțitor.

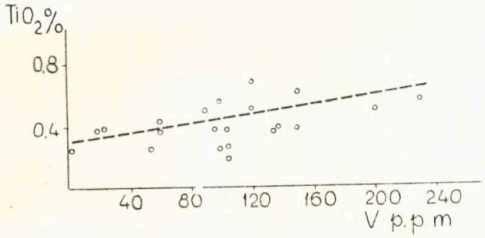


Fig. 2. — Raportul TiO_2/V.

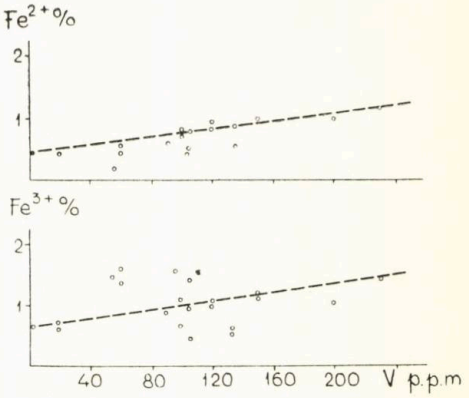


Fig. 3. — Raportul Fe^{2+}, Fe^{3+}/V.

V. H o l o d o v [8] arată însă că principalii concentratori de V sînt hidroxizii de Fe și substanța organică. În rocile analizate Fe apare fie în forma oxidată (Fe_2O_3) fie în forma redusă (FeS_2). Conținutul de Fe_2O_3 poate fi de natură terigenă și rezultă prin precipitarea $Fe(OH)_3$ din apă. Hidroxidul feric, prin relații de izomorfism, a concentrat V, iar prin sedimentare în mediul reducător cu H_2S, s-a putut transforma în FeS_2. În acest mod se poate explica comportarea analogă a vanadiului față de ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} (fig. 3).

Corelația vanadiului cu substanța organică a șisturilor se manifestă mai puțin concludent (fig. 4). Valorile maxime de V se găsesc în probe cu conținut mic de C_{org} (nr. *8* și *9*) sau, altfel opus, probe cu conținut maxim de C_{org} (nr. *6* și *10*) nu au conținutul maxim de V. D. B u r t o n [2] menționează că V, în cantități mari, este asociat cu petrolul și rocile bituminoase sau asfaltoase sub formă de complecși vanadiu—porfirine, ce se găsesc în aceste produse. Caracterul de element urmă al vanadiului, prin valorile de ordinul $10^{-2}...10^{-3}$ % V, cît și discordanțele constatate nu sugerează, în cazul șisturilor negre studiate, corelația cu substanța bituminoasă sau asfaltoasă a șisturilor.

Desfășurarea concordantă a curbelor de distribuție a elementelor Fe, Ti și V pe profil (fig. 4), susțin originea terigenă a vanadiului.

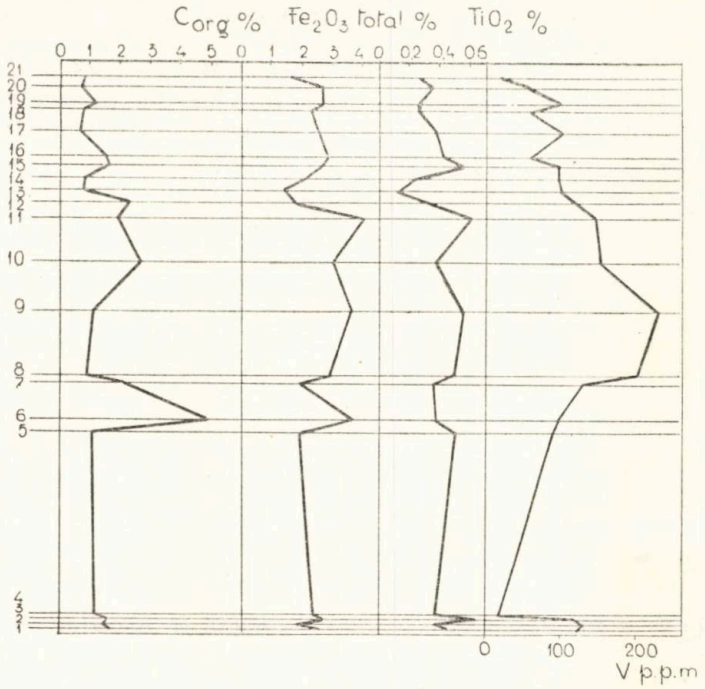


Fig. 4. — Distribuția pe profil a C_{org}, Fe total exprimat în Fe_2O_3, TiO_2 și V.

3. Componența organică

Pentru a cunoaște natura C_{org} în șisturile de la Covasna este necesară în primul rînd precizarea caracterului de rocă-sursă de petrol.

Formarea hidrocarburilor fiind într-o strînsă interdependență cu stadiul de reducere al substanței organice și a sedimentului în care acestea s-au format, trebuie să se considere drept principal criteriu pentru identificarea caracterului de rocă-sursă de petrol, puterea reducătoare a substanțelor organice din rocă. Raportul dintre puterea reducătoare (PR) și C_{org} rămas în rocă, în urma oxidărilor succesive și progresive, indică totodată după Y. Khalifeh și M. Louis [9] și natura substanțelor organice din rocă. Astfel, creșterea raportului în cursul oxidărilor succesive se datorește rezistenței mai mari la oxidare a unor molecule, de exemplu a celor cu cicluri benzenice sau ciclo-alcani, ceea ce identifică caracterul de rocă-sursă. Descreșterea raportului se datorește lipsei unor astfel de compuși.

Curbele de oxidare ale probelor cu conținut maxim de C_{org} (nr. *6* și *7* din complexul sferosideritic, nr. *10* din complexul șistos) sînt puternic

descendente (fig. 5) și atestă lipsa caracterului de rocă-sursă de petrol pentru șisturile negre de la Covasna.

Precizarea naturii componenților organici ce determină caracterul de rocă-sursă s-a efectuat prin spectre în infraroșu (IR) (fig. 6). Aceste spectre ilustrează componența extrasului în CCl_4 și a kerogenului din rocă.

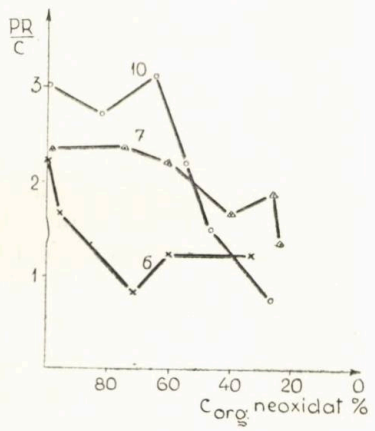


Fig. 5. — Curbe de oxidare.

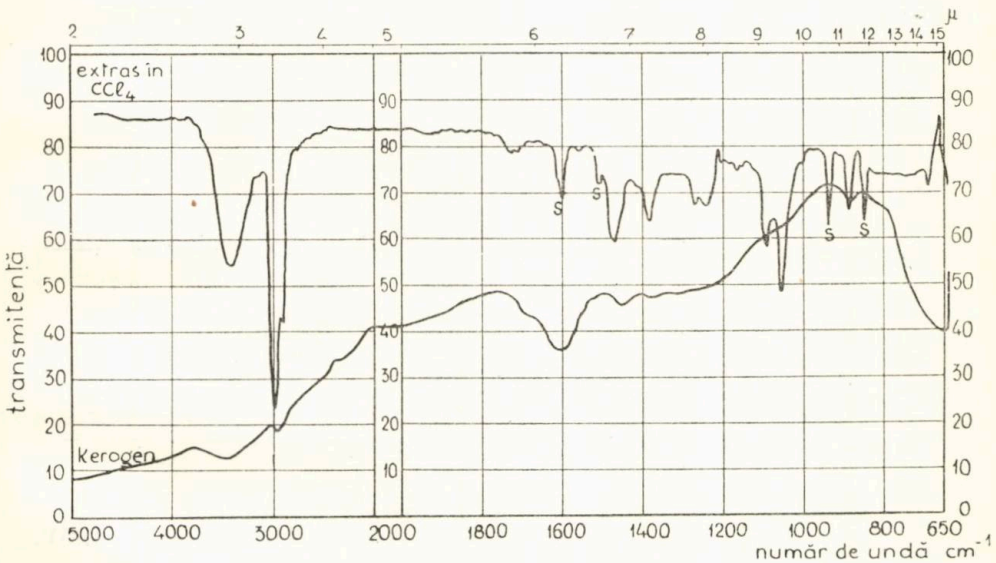


Fig. 6. — Spectre IR (proba nr. *10*).

După cum rezultă din fig. 6, intensitatea benzilor în jur de 2 970 și 2 890 cm^{-1}, corespunzător vibrațiilor CH din catenele alifatice, este mult mai pronunțată în spectrul IR al extrasului decît în cel al kerogenului. Se remarcă același fapt pentru benzile situate în jur de 1 470 și 1 380 cm^{-1}, atribuite grupărilor CH_2 și respectiv $CH_2—CH_3$ cu grupe metilice terminale. Prezența benzii la 885 cm^{-1} demonstrează existența grupărilor $CR_1R_2=CH_2$ din hidrocarburile olefinice. Absorbția slabă în jur de 1 700 cm^{-1} se datorește vibrațiilor CO în grupările carboxilice, care se găsesc în rocă în concentrații foarte mici.

Banda situată în domeniul 1 610...1 640 cm^{-1}, atribuită vibrațiilor C=C din nucleul aromatic, apare numai la kerogen. Banda corespunzătoare în extras (*s*) se datorește solventului.

Spre deosebire de kerogen, extrasul prezintă benzi de absorbție în domeniul 1 200...1 300 cm^{-1}, caracteristice vibrațiilor OH din grupele carboxilice sau hidroxili fenolici iar în apropiere de 1 050 și 1 080 cm^{-1} benzi caracteristice vibrațiilor de deformare a OH din alcoolii primari, secundari și terțiari. Aceste maxime apar obișnuit în spectrele IR ale substanțelor humice din soluri și turbă [15].

Banda intensă de absorbție, în extras, la 3 400 cm^{-1}, dovedește prezența legăturilor de hidrogen, pe seama grupelor OH și NH, posibil din moleculele acizilor humici.

Spectrele IR ilustrează existența în probe a unor hidrocarburi alifatice, saturate și nesaturate, în amestec cu o componentă minoră aromatică și produse humice.

Tabelul 2

Elemente organice

Nr. probei	C_{org} %	H_{org} %	C/H	C/H atomic	S %
12	2,36	0,26	9,07	0,76	0,33
11	1,99	0,47	4,23	0,35	0,50
10	2,68	0,41	6,53	0,54	0,83
7	2,16	0,26	8,31	0,69	0,69
6	5,02	0,50	10,04	0,84	0,83
2	1,47	0,10	14,70	1,23	0,30

Raportul atomic C/H din substanța organică a șisturilor furnizează, de asemenea, unele indicații asupra naturii componenților organici. I. W. Smith și N. B. Young [14] găsesc pentru șisturi negre bituminoase valori ale raportului atomic C/H cuprinse între 0,65...0,92. Spre deosebire

de șisturile bituminoase, cărbunii de tip lignit prezintă valoarea 1,01, iar cărbunii bituminoși cu produse ușor volatile, 1,12...1,25. În cazul șisturilor negre de la Covasna (tabelul 2) probele cu cel mai mare conținut de C_{org} au raportul C/H subunitar, corespunzător șisturilor bituminoase. O singură probă (nr. *2*) prezintă o valoare supraunitară, corespunzînd cărbunilor bituminoși cu produse ușor volatile. Șistul negru micaceu (nr. *6*), cu raport apropiat de unitate, poate avea în componența organică o asociere de substanțe bituminoase cu produse cărbunoase de tip lignit.

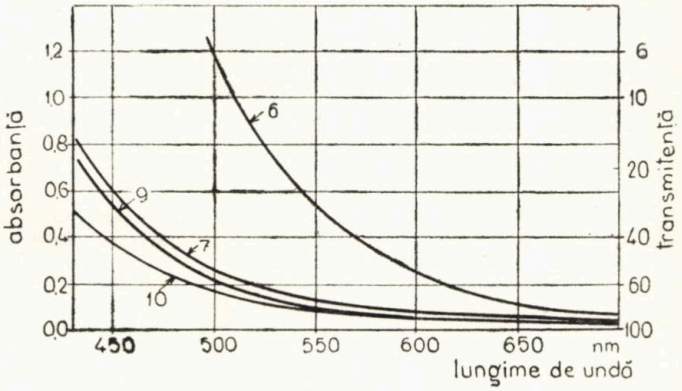


Fig. 7. — Spectre în vizibil.

Culoarea neagră a șisturilor poate fi determinată de asocierea substanței bituminoase cu produsele cărbunoase corespunzătoare unor cărbuni cu un stadiu puțin avansat de încarbonizare. Alte produse de natură organică capabile să pigmenteze roca nu se recunosc. Această observație este confirmată de spectrele în vizibil (fig. 7), deoarece domeniul corespunzător pigmenților fosili de tipul porfirinelor, complexanți ai vanadiului, nu manifestă nici un maxim corespunzător tipurilor de porfirine menționate [3]. Acest fapt era de așteptat datorită inexistenței unei corelații concludente între V și C_{org}.

4. Concluzii

Cercetarea naturii componenților organici și anorganici ai șisturilor negre de la Covasna conduce la următoarele concluzii mai importante:

a) Conținutul de Mn indică un caracter de element minor. În ipoteza că acest element ar putea determina culoarea neagră a șisturilor, trebuie să ocupe o poziție intermediară între faciesul mineralelor de Mn^{4+} și a celor conținînd Mn^{2+}.

b) Titanul variază în limitele 0,12...0,68% TiO_2 și nu exercită o influență determinantă asupra colorației șisturilor.

c) Curbele de oxidare ale probelor cu conținut maxim de C_{org} demonstrează lipsa caracterului de rocă-sursă de petrol al șisturilor negre de la Covasna.

d) Spectrele IR ilustrează existența în rocă a unor hidrocarburi alifatice, saturate și nesaturate, în amestec cu o componentă minoră aromatică și produse humice.

Raportul atomic C/H din substanța organică a șisturilor reflectă existența substanțelor bituminoase ușor volatile asociate cu produse cărbunoase de tip lignit.

e) Coloratia neagră a șisturilor este determinată de împregnația bituminoasă și particulele de natură cărbunoasă.

Primită la 19 ianuarie 1972

Universitatea, București,
Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală
și
Institutul geologic,
Sectorul de geochimie, Iași

BIBLIOGRAFIE

1. Băncilă I., *Geologia Carpaților orientali. Unitatea medio-internă, sectorul valea Sucevei-Dalia.* Ed. șt., Buc., 1958.
2. Burton I. D., *Some Problems concerning the Marine Geochemistry of Vanadium.* Nature, **212**, 976–978 (1966).
3. Degens E. T., Reuter J. A., *Analytical Techniques in the Field of Organic Geochemistry.* Adv. in Org. Geochem., 377–402 (1964).
4. Filipescu M. G., *Cercetări geologice în zona internă și mediană a flișului dintre valea Uzului și Valea Tărlungului.* Dări de seamă, Com. Geol., **XXXIX**, 157–171 (1951–1952).
5. Filipescu M. G., Botez C., Olaru D., Donos M., Donos I., *Chimismul șisturilor negre de pe valea Covasna. Complexul șistos și complexul gresiei glauconitice silicefiate.* An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. II, Geol.-geogr., **XII**, 51–60 (1966).
6. Filipescu M. G., Botez C., Nacu Al., Nacu D., *Carbonul organic și conținutul unor elemente-urmă în șisturile negre de la Covasna.* St. și cerc. geol., geof., geogr., s. geol., **13**, *2*, 291–307 (1968).
7. Green J., *Geochemical Table of the Elements for 1959.* Bull. Geol. Amer., **70**, *1*, 1127–1184 (1959).
8. Холодов В., *Типы концентрации ванадиа вы осадочных породах и некоторых вопросы его геохимии.* Геол., рудн. месторожд., **9**, *3*, 54–69 (1967).
9. Khalifek Y., Louis M., *Étude de la matière organique dans les roches sédimentaires.* Geochim. Cosmochim. Acta,, **22**, *1*, 50–57 (1961).
10. Macovei G., Atanasiu I., *Structura geologică a văii Bistriței între Pîngărați și Bistricioara (jud. Neamț).* Dări de seamă, Inst. geol. Rom., **VIII** (1919–1920).
11. Rankama K., Sahama Th. G., *Geochimie,* (trad. din l. engleză). Ed. Tehn., Buc., 1970.
12. Savul M., Botez-Postelnicu C., *Geochimia vanadiului în R.P.R. II. Seria șisturilor negre bituminoase roce mume de petrol din Carpații orientali.* An. Acad. R.P.R., II, *30*, 769–792 (1950).

13. Savul M., Filipescu M. G., Olaru D., Donos M., Donos I., Botez C., *Chimismul şisturilor negre de pe valea Covasna. Complexul sferosideritic.* St. şi cerc. geol., geof., geogr., s. geol., **10**, *1*, 61—78 (1965).
14. Smith Y. W., Young D. N., *Organic Composition of Kentucky's New Albany Shale: Determination and Uses.* Chem. Geol., **2**, 157—170 (1967).
15. * * * *Структурная химия углерода и углей.* Изд. Наука, М., 1969.

SOME ASPECTS CONCERNING THE COLOUR OF DARK SHALES FROM COVASNA

(Summary)

This paper describes an investigation of the nature of organic and anorganic compounds which can determine the dark colour of shales.

It has been found the dominant influence of organic compounds, indentified by elementary analyses, IR absorbtion spectra and reductive capacity.

The oxydation curves of the samples suggested the absence of the petroleum source shale charactere and an insuficiently concentration of some aromatic components oxydatively resistent.

IR absorbtion spectra of organic compounds from the rocks, showed the presence of saturated and unsaturated aliphatic hidrocarbons, as well as, a minor aromatic and humic components.

The atomic ratio C/H agrees with the accumulations of these compounds in the light volatile bituminous one associated with the coal particles.

The dark colour of the shales is given by the bituminous impregnations, as well as, the coal particles present in the rocks.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 661.3...711

STUDIUL TERMOGRAVIMETRIC ȘI AL SPECTRULUI DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU AL FORMIATULUI DE COMPLEX DE FIER (III)*)

DE

TIBERIU GOLGOȚIU, I. ROȘCA și VALERIU PETRACOVSCHI

1. Introducere

Formiații complecși de fier, asemănători acetaților complecși corespunzători formulelor: $[Fe_3L_6(OH)_2]^+$, $[Fe_3L_6(OH)H_2O]^{2+}$, $[Fe_3L_6(H_2O)_2]^{3+}$, în care L = CH_3COO^-, $HCOO^-$, au fost obținuți și puși în evidență prin mai multe metode indicate de literatură [1]...[6] Spre deosebire de acetații complecși de fier (III), care au fost studiați prin diferite metode [7]...]11], formiații complecși de fier (III) asemănători sînt mai puțin studiați.

În lucrarea de față ne-am propus ca prin aplicarea diferitelor metode fizico-chimice de moderne investigare ca: conductometrie, derivatografie, spectre în infraroșu (IR), să determinăm compoziția complexului care se formează la interacțiunea ionului Fe^{3+} cu ionul $HCOO^-$ precum și stabilitatea termică a complexului solid, evaluînd energia de activare și ordinul reacției de descompunere. În final, pe baza datelor obținute se propune formula structurală a complexului și utilizarea acestui complex ca mordant la vopsirea lînei.

2. Generalități

Prin hidratare și hidroliză puternică numeroși cationi polivalenți, printre care și Fe (III), sînt capabili să se comporte ca acizi în mediul apos. Produsul hidrolizei lor este rar hidroxidul dar foarte adesea un ion intermediar [12]...[14].

În soluțiile apoase ale sărurilor ferice, datorită hidrolizei puternice a ionului Fe^{3+}, se găsesc în echilibru următorii ioni complecși: $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_2(OH)]^{5+}$.

---

*) Prezentată la sesiunea științifică a Universității „Al. I. Cuza" din Iași, 26—28 octombrie 1970.

În soluțiile apoase ale combinațiilor complexe pot exista stări de echilibru foarte variate, dar reacția de formare a complexului se poate formula independent de echilibrele intermediare existente între o sare ferică cu hidroliză acidă și un formiat alcalin și anume :

$$m\mathrm{Fe}^{3+} + q\mathrm{H_2O} + n\mathrm{HCOO}^- \rightleftarrows [\mathrm{Fe}_m(\mathrm{HCOO})_{n-q}(\mathrm{OH})_q]^{(3m-n-q)+} + q\mathrm{HCOOH}.$$

3. Studiul termogravimetric al formiatului complex de Fe (III)

În vederea determinării stabilității sale termice, a ordinului de reacție și a energiei de activare la descompunere, s-a preparat complexul după indicațiile din literatură.

Complexul se prezintă sub formă de foițe transparente roșii-cărămizii, solubile în apă. Analiza complexului solid s-a efectuat prin determinarea conținutului în ionul $HCOO^-$ dozat sub formă de CO_2 și fier dozat ca Fe_2O_3 iar OH^- și H_2O prin diferență, corespunzînd următoarei formule :

$$\mathrm{Fe_1(HCOO)_{2,34}(OH)_{0,66}(H_2O)_{1,34}} \text{ sau } \mathrm{Fe_3(HCOO)_7(OH)_2(H_2O)_4}\ .$$

Prezența grupelor OH^- în complex a permis verificarea pe cale conductometrică a formulei brute prin titrarea cu o soluție de NaOH (fig. 1) a soluției obținute la dizolvarea complexului solid în apă.

Analiza curbei de titrare a complexului indică un consum de grupări oxidril, la precipitarea ionului Fe^{3+}, mai mic, egal cu grupările OH^- existente în prealabil în molecula complexului.

S-a studiat stabilitatea complexului în soluție, prin titrare pH-metrică, determinînd domeniul de pH în care ionul complex se menține în soluție. Pentru determinare s-au luat 100 ml soluție care conține $5{,}1 \cdot 10^{-3}$ M formiat complex și s-au titrat cu $HClO_4$ de concentrație 0,329 M.

Curbele care delimitează domeniul de existență a complexului sînt redate în fig. 2, pînă la distrugerea grupărilor oxidril din interior, respectiv precipitarea totală a fierului.

Complexul solid menținut în exicator cu P_2O_5 pierde din cele patru molecule de apă două molecule care sînt mai slab legate, rezultat confirmat și de analiza termogravimetrică.

Descompunerea termică a complexului $Fe_3(HCOO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$ s-a efectuat în atmosferă de argon iar înregistrarea curbelor termogravimetrice TG, DTG, T, DTA s-a realizat cu ajutorul unui derivatograf M.O.M., Budapest, tip Paulik-Paulik-Erdey, la o viteză de încălzire de 12°C/min.

S-au luat în lucru 19,4 mg formiat complex de fier (III) care s-a încălzit pînă la temperatura de 600°C.

Descompunerea termică a complexului $Fe_3(HCOO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$, care decurge în trei etape distincte de temperatură, este prezentată în derivatograma din fig. 3.

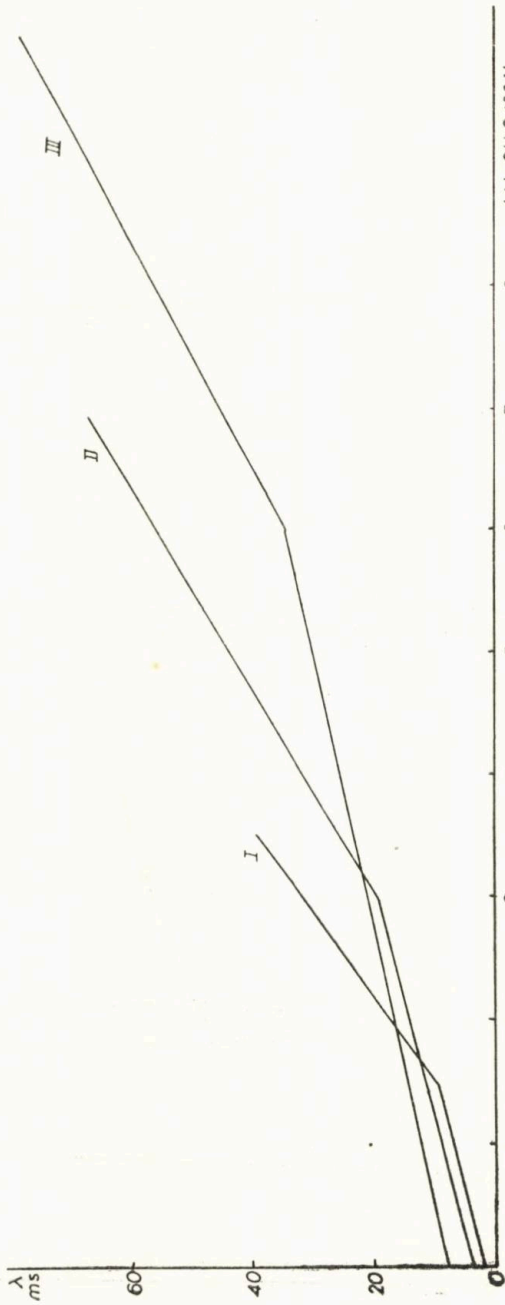


Fig. 1. — Titrarea conductometrică a 50 ml sol. formiat complex, cu sol. NaOH 0,138 N : *I* — 0,5 g/l, *II* — 1 g/l, *III* — 2 g/l.

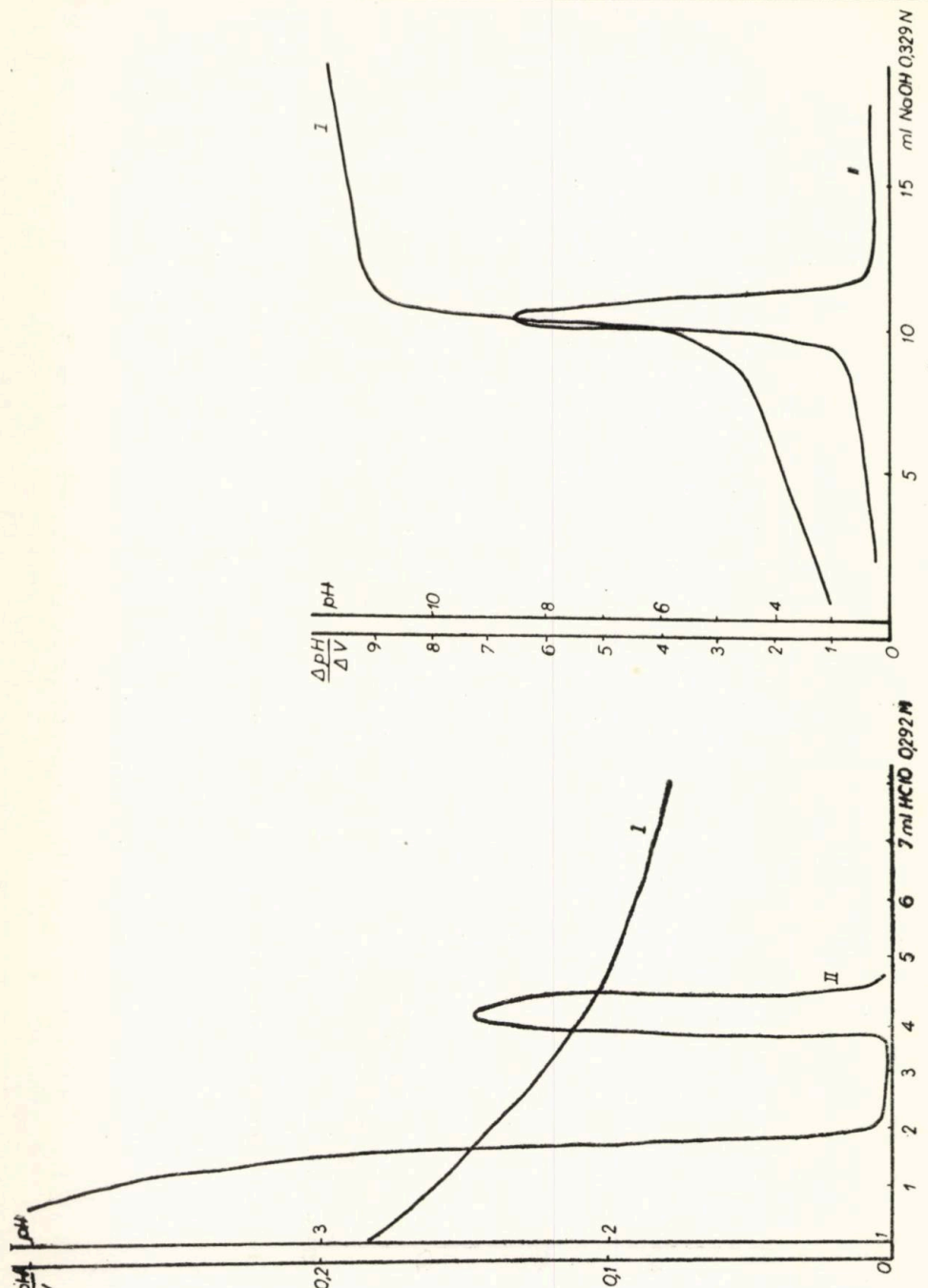


Fig. 2. — Titrarea a 100 ml sol. formiat complex $5{,}1 \cdot 10^{-3}$ M, $NaClO_4$ 1 M : *a* — $HClO_4$ 0,292 M, *b* — NaOH 0,329 M.

Calculele stoechiometrice indică, la descompunerea formiatului complex de fier (III), pentru fiecare interval de temperatură, mecanismul indicat în tabelul 1.

Tabelul 1

Mecanismul descompunerii formiatului complex de fier (III)

Reacţia	Viteza de înregistrare 12°C/min
I	$Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO.4H_2O_{(s)} \xrightarrow{55°C} Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO.2H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$
II	$Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO.2H_2O_{(s)} \xrightarrow{120°C} Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$
III	$2Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO_{(s)} \xrightarrow{167°C} 3Fe_2O_{3(s)} + 14CO_{(g)} + 9H_2O_{(g)}$

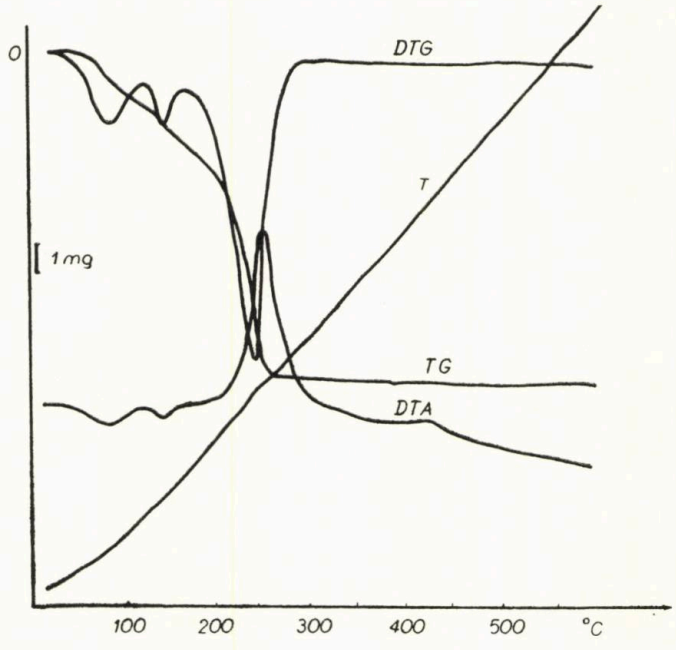


Fig. 3. — Descompunerea termică a complexului $Fe_3(HCOO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Pentru intervalele de temperatură ce caracterizează reacţiile de descompunere a formiatului complex s-a calculat, după metoda F r e e m a n-C a r o l l, energia de activare şi ordinul de reacţie conform relaţiei [15]:

$$\frac{E/2{,}3\,RT}{\Delta \log W_r} = -x + \frac{\Delta \log (\mathrm{d}W_t/\mathrm{d}t)}{\Delta \log W_r},$$

în care: E—energia de activare, [kj/mol], x—ordinul de reacţie, R—constanta generală a gazelor, T — temperatura absolută, [°K], W_c — pierderea în greutate la reacţie completă, W_t — pierderea în greutate la timpul t, $W_r = W_c - W_t$.

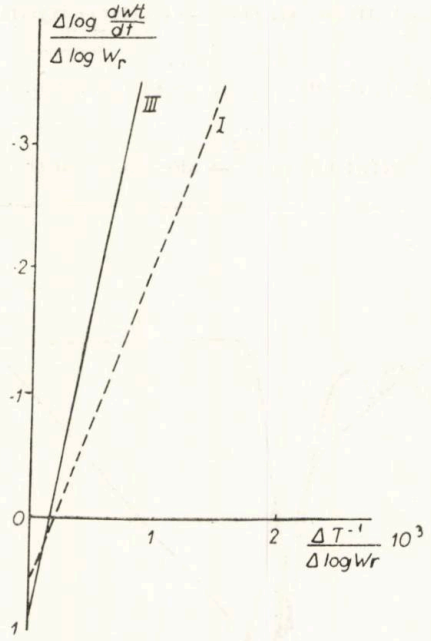


Fig. 4. — Graficul $\frac{\Delta \log (\mathrm{d}W_t/\mathrm{d}t)}{\Delta \log W_r}$ funcţie de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} 10^3$.

În acest scop s-au calculat $\mathrm{d}W/\mathrm{d}t$ şi W direct din derivatogramă, în termeni exprimaţi în număr de diviziuni, construind graficul avînd ordonata $\frac{\Delta \log (\mathrm{d}W_t/\mathrm{d}t)}{\Delta \log W_r}$ şi abscisa $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} 10^3$ (fig. 4).

Din calculele efectuate au rezultat pentru ordinul de reacție și energia de activare valorile date în tabelul 2.

Tabelul 2

Ordinul de reacție și energia de activare

Reacția	Complexul	Ordinul de reacție	Metoda Freeman — Caroll
			E_a kj/mol
I	$[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]HCOO.4H_2O$	0,5	67,7
II	$[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]HCOO.2H_2O$	—	—
III	$[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]HCOO$	0,9	130,0

Se observă că descompunerea formiatului complex de fier (III) decurge analog celei a complexului $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2CH_3COO.4H_2O$ dar la temperaturi mai mici.

De asemenea se menționează că nu s-a putut calcula energia de activare și ordinul de reacție pentru treapta a doua de descompunere, din lipsă de date suficiente de pe derivatogramă.

Ordinul de reacție capătă valori fracționare deoarece în aceste cazuri alături de reacția chimică propriu-zisă, caracterizată prin viteza sa, apare și fenomenul de transport al componentelor volatile prin cristal, fenomene de interfază sau fenomene de „vaporizare" ale compușilor gazoși la suprafața liberă a cristalelor.

4. Spectrul de absorbție în domeniul IR

S-au înregistrat spectrele de absorbție în IR pentru formiatul complex de fier (III) la un aparat de tip Leitz-Wetzler III G, folosind metoda pastilării în KBr, în domeniul 400...4 000 cm^{-1}.

Atît pentru formiatul complex cu două molecule de apă cît și pentru cel cu patru molecule de apă se constată o asemănare a spectrelor de absorbție, fapt care denotă existența acelorași tipuri de legături (fig. 5).

Un domeniu foarte important al spectrului de absorbție IR îl constituie benzile 1 290...1 310 și 1 350... 1 620 cm^{-1}, în care apar intensități maxime. Aceste benzi sînt atribuite vibrațiilor de legătură pentru grupările OH asociate și neasociate, C=O și C—O.

Banda lată, cu maximul absorbției la 3 400 cm^{-1}, se datorește grupărilor OH din apa de hidratare cît și grupărilor OH legate de metal, ca și în cazul altor complecși similari.

Faţă de benzile de absorbţie ale acetaţilor şi formiaţilor necomplexaţi benzile de absorbţie atribuite legăturii C—O şi C=O sînt modificate ca urmare a creerii legăturilor coordinative. Astfel gruparea $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O-\end{matrix}$ reprezentată prin legătura dublă —C=O şi legătura simplă —C—O suferă transformări datorită creerii legăturii $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O\diagup\end{matrix}$ Fe.

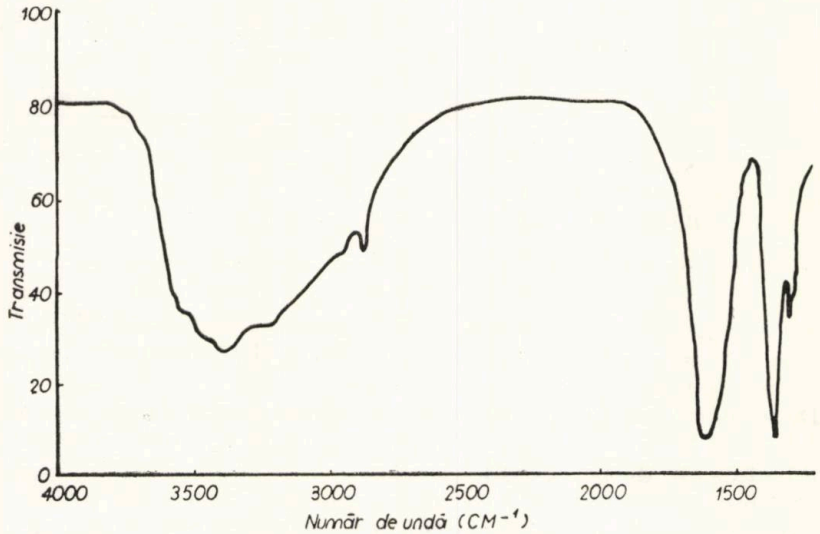


Fig. 5. — Spectrul de absorbţie în IR al $Fe_3(HCOO)_6(OH)_2HCOO.4H_2O$.

Această reprezentare este doar schematică, în realitate existînd o repartizare uniformă a electronilor care participă la legăturile carbon—oxigen. În acest mod lungimea legăturii C=O se va mări ceea ce are ca efect o micşorare a frecvenţei de absorbţie în spectrul de absorbţie IR iar lungimea legăturii C—O ar trebui să se micşoreze, determinînd o mărire a frecvenţei de absorbţie a legăturii.

În ambele cazuri, prin crearea legăturii Fe—O sau Fe...O distanţa dintre atomii carbon—oxigen trebuie să se mărească în raport cu situaţia existentă în anionul $HCOO^-$ nelegat. Aceste ipoteze sînt confirmate de prezenţa benzilor cu maxime la 1 290 cm^{-1} şi 1 620 cm^{-1}.

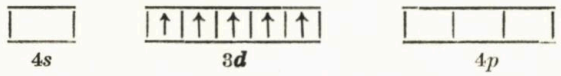
Prezenţa în acest domeniu şi a benzii de absorbţie atribuită grupării OH îngreuiază localizarea exactă a absorbţiei fiecărei legături [16].

5. Structura formiatului complex de fier (III)

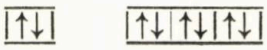
Din analiza cantitativă rezultă următoarea formulă pentru formiatul studiat :

$$Fe_3(HCOO)_6\,(OH_2)\,HCOO\,.\,4H_2O.$$

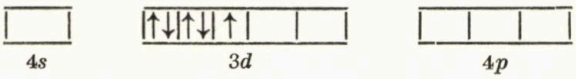
Deoarece ionii de fier (III) au structura stratului exterior :



iar ionii de oxigen au structura :



în compus se pot crea legături coordinative prin ocuparea orbitalilor liberi ai ionului de fier de către perechile de electroni ai oxigenului care nu participă la legături. Ca urmare a cîmpului creat de liganzi electronii 3*d* ai ionului liber se pot rearanja obținîndu-se următoarea structură :

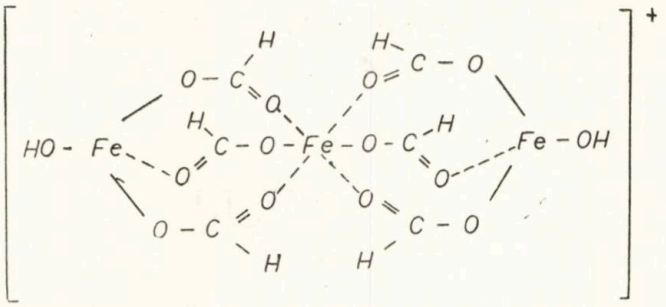


Aceasta înseamnă că ionul Fe^{3+} poate utiliza orbitalii hibrizi d^2sp^3 pentru legăturile cu liganzii. În asemenea situații toate cele șase legături sînt echivalente ca energie, deosebindu-se doar prin orientarea lor spațială. Acest aspect conduce la concluzia că nu se pot reprezenta legăturile Fe—O diferențiat, cum s-a arătat anterior, deși ele se realizează prin gruparea (COO^-) carboxilică. Inițial această reprezentare a servit pentru a arăta originea apariției legăturii Fe—O. Existența în ionul $[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]^+$ a 6 radicali care pot funcționa ca liganzi bidendați și a grupării OH care poate funcționa ca ligand monodendat, asigură realizarea numărului de coordinație 6 pentru un singur ion de Fe^{3+} și a numărului de coordinație 4 pentru ceilalți doi ioni de Fe^{3+}.

Deoarece simetria combinațiilor complexe constituie o proprietate generală a acestora se poate admite că aranjarea oxigenului în jurul atomilor de fier se va realiza după configurația caracteristică numărului de coordinație 4 și 6 a ionului central, adică sub formă tetraedrică și octaedrică. Din motive de simetrie unanim admise în cadrul combinațiilor complexe se poate considera că ionii de fier tetracoordinați sînt extremi, ionul hexacoordinat fiind interpus între aceștia [17]. Cu alte cuvinte se va realiza unirea a doi ioni de Fe^{3+} tetracoordinați prin legături de oxigen. În acest mod reprezentarea spațială revine la cea a unui octaedru unit cu două tetraedre situate pe fețele opuse.

De mare importanță este precizarea că sarcina electrică a ionului $[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]^+$ complex nu este localizată asupra unui ion de Fe^{3+}, ea fiind uniform distribuită pe întreaga structură cationică.

În concluzie se propune următoarea configuraţie a ionului complex



sau spaţial (fig. 6):

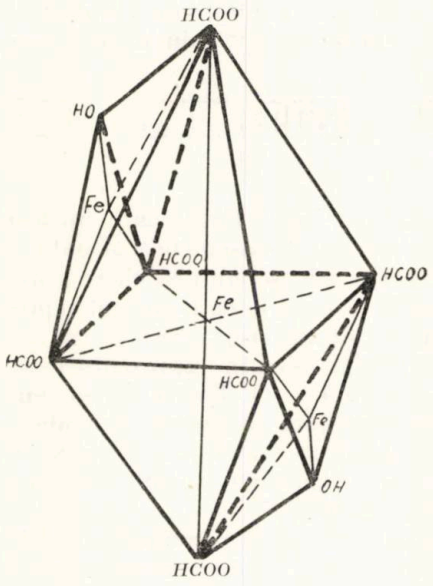


Fig. 6. — Configuraţia spaţială a ionului complex.

6. Aplicaţii industriale

În cadrul studiului în faza de laborator s-a găsit că formiatul complex de Fe (III) obţinut la interacţiunea în soluţia apoasă a formiatului de sodiu şi a clorurii ferice poate fi folosit cu mare eficacitate pentru vopsirea fibrelor din lînă cu coloranţi metalabili. Avantajele folosirii acestor complecşi sînt cele indicate pentru complecşii acetaţi de fier, imprimînd în schimb culori mai vii după aplicarea coloranţilor pe fibră.

De asemenea formiatul complex de Fe(III) poate fi utilizat ca substanță antiseptică în depozitele de cereale, prin eliberarea acidului formic în urma hidrolizei lente cu vaporii de apă din aer.

Primită la 1 octombrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Pascal P., *Nouveau Traité de Chimie Minerale.* T. XVIII, Masson, Paris, 1959.
2. Weinland R., Gusmann E., Ber., **42**, 3881 (1909).
3. * * * Z. Anorg. Chem., **66**, 163 (1910); Ibid., **67**, 250 (1910).
4. Weinland R., Kassler A., Bayere B., Z. anorg. Chem., **132**, 217 (1923).
5. Weinland R., Höhn O., Z. anorg. Chem, **152**, 1 (1926).
6. Krause A., Z. anorg. Chem., **16**, 286 (1928).
7. Adams A., Davidson D., Trans. Kansas. Acad. Sci, **38**, 129 (1935).
8. Brintzinger A., John R., Z. anorg. Chem., **230**, 176 (1936).
9. Golgoțiu T., Roșca I., Bul. Inst. polit. Iași, **XI** (XV), *1–2*, 107 (1965).
10. Brintzinger A., Z. anorg. Chem., **229**, 410 (1936).
11. Golgoțiu T., Roșca I., Ursu M., Bul. Inst. polit. Iași, **XI**(XV), *3–4*, 111 (1965).
12. Ketelaar A. A. I., *Liaisons et propriétés chimiques.* Dunod, Paris, 1960.
13. Julg I. O., *Chimie théorique.* Dunod, Paris, 1964.
14. Moore J. W., *Chimie physique.* Dunod, Paris, 1965.
15. Freeman E. S., Carol l B., J. Phys. Chem, **64**, *4*, 394 (1958).
16. Kössler I., *Methoden der Infrarot-Spektroscopie in der chemischen Analyse.* Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961.
17. Spacu P., Brezeanu M., *Chimia combinațiilor complexe.* EDP, Buc. 1969.

ÉTUDE THÉRMOGRAVIMÉTRIQUE ET SPECTROGRAPHIQUE DE L'ABSORBTION EN INFRAROUGE DU FORMIATE COMPLEXE DE FER(III)

(Résumé)

L'étude du formiate complexe de Fe(III) à l'aide de l'analyse thermogravimétrique et spectrographique de l'absorbtion en infrarouge permet à obtenir des renseignements précieux quant à l'existence de la liaison entre Fe(III) et ces adents.

Par cette voie on obtient en même temps des données concernant la stabilité de formiate de Fe(III) en fonction de la température et les énergies d'activation.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

УДК 669.725.5; 545.33

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВАХ

Д. И. ЭРИСТАВИ, В. Д. ЭРИСТАВИ и Ш. А. КЕКЕЛИЯ

1. Введение

Лучшими условиями полярографического определения бериллия можно считать определение его на фоне водных растворов $(C_2H_5)_4NI$ при которых высота волны восстановления строго пропорциональна концентрации бериллия в растворе [1]. Однако, тот же фон применяется и при полярографическом определении алюминия [2], который дает сходный бериллию потенциал полуволны.

Поэтому, при полярографическом определении бериллия в объектах содержащих и алюминий, возникает необходимость их предварительного разделения, поскольку волна бериллия сливается с волной алюминия.

Ранее нами описывалась методика хроматографического отделения бериллия от меди, никеля, алюминия и железа на CO_3'' - форме анионита АВ-17 [3]. Сущность этого метода заключается в последовательном элюировании сорбированных элементов растворами NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ и HCl.

В работе было указано, что наряду с Ni и Cu, образующих с раствором NH_4OH комплексные аммиакаты, вымывается и алюминий за счет пептизации и перехода в коллоидное состояние. Десорбция бериллия производится раствором $(NH_4)_2CO_3$, а железа —HCl. Тот факт, что алюминий вымывается раствором NH_4OH, позволил несколько видоизменить эту схему разделения. По второму варианту десорбцию бериллия осуществляли раствором NaOH.

Вышеописанная методика разделения элементов легла в основу разработанного нами хромато-полярографического метода определения бериллия в сплавах.

2. Экспериментальная часть

Разложение сплава производят по общепринятой методике [4] избегая большого избытка кислоты. Полученный в результате разложения 0,5 *г* сплава раствор переносят 0,5 *мл* мерную колбу, разбавляют

дистиллированной водой до метки и используют как исходный раствор для проведения анализа на бериллий. Из полученного раствора берут аликвотную часть (так, чтобы содержание катионов металлов не превышало 15 *мг*), разбавляют водой до 25 *мл*, устанавливают pH = 2,5 и пропускают со скоростью 1 *мл/мин* через колонку с CO_3'' - формой анионита АВ - 17 (диаметр колонки 1,6 *см*, высота слоя набухшего сорбента 4,5 *см*). Выбор данного pH мотивируется тем, что при более высоких значениях железо, находящееся в сплавах, выпадает в осадок до пропускания через ионит и осаждает другие элементы. Несомненно, H°-ионы, необходимые для создания pH = 2,5, нейтрализуют карбонат-ион входящий в состав активных групп ионита, однако, наличие H°-ионов в растворе столь незначительно, что это не оказывает существенного влияния на емкость сорбента.

После промывания колонки порцией дистиллированной воды (15 *мл*) через нее со скоростью 5 *мл/мин* пропускают 200 *мл* 3 N раствора NH_4OH, вымывающего алюминий. Десорбция бериллия осуществляется 450 *мл* 5 N и раствора $(NH_4)_2CO_3$ или 70 *мл* 1 N раствора NaOH.

Оба из предложенных для элюирования бериллия элюента имеют свои положительные и отрицательные стороны. Использование раствора едкого натра в качестве элюента ускоряет ход анализа, однако для последующих разделений ионит необходимо вновь переводить в CO_3'-форму.

Разделение элементов с применением карбоната аммония при элюировании бериллия дает возможность длительное время использовать ионит без регенерации.

Бериллий-содержащую фракцию элюата собирают в отдельный стакан, подкисляют соляной кислотой (pH = 1,5) и переносят в соответствующую мерную колбу, из которой в дальнейшем берется аликвотная часть для полярографического анализа.

Полярографическое определение бериллия проводили на электронном полярографе LP - 60 (Чехословакия). Характеристика применяемого капиляра: m=1,27 *мг/сек*, τ=3 *сек*, в 0,1 M KCl в разомкнутой цепи.

Применяли трехэлектродную полярографическую ячейку с выносным анодом. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. В качестве фона применяли 0,1 M раствор $(C_2H_5)_4NI$. Анализ выполнялся при комнатной температуре.

Метод был проверен на искусственных смесях (см. таблицу 1) и применен к анализу бериллиевых сплавов (таблица 2).

Данные таблицы 1 а также сравнение результатов определения бериллия в сплавах, приведенных в тавлице 2, с паспортными данными образцов, свидетельствуют о целесообразности использования данного метода в аналитической практике.

Таблица 1

Полярографическое определение Be после отделения его от Al на $CO_3^{''}$ - форме анионита АВ-17

№№ ПП	Взято мг		Найдено мг		
	Al	Be	Al	Be	
				элюент NaOH	элюент $(NH_4)_2CO_3$
1	3	0,5	2,95	0,48	0,52
2	3	0,5	2,85	0,5	0,48
3	3	0,5	3,05	0,29	0,28
4	3	0,3	3,0	0,31	0,3
5	3	0,1	2,95	0,09	0,09
6	3	0,1	2,9	0,1	0,09

Таблица 2

Определение бериллия в бериллий содержащих сплавах

Марка сплава	Содержание Be по паспорту %	Найдено Be после отделения на аниоките %
Б - 2	2,2	2,1
Б - 2,5	2,6	2,6
МЛ - 5	0,02	0,018

3. Выводы

Разработан хромато-полярографический метод определения бериллия в бериллиевых сплавах, основанный на растворении сплава отделении бериллия от алюминия с помощью карбонатной формы анионита АВ-17 и конечном полярографическом определении бериллия на фоне водных растворов $(C_2H_5)_4NI$.

Поступила 31 августа 1971

Грузинский политехнический институт, Тбилиси, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко П. Н., Гейдерович О. И., ЖАХ, **XIV**, *5*, 634 (1959).
2. **Talesnik I., Page I. A., Talanta, 10, 1055 (1963).**
3. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Кекелия Ш. А., Сообщение АН ГССР, **59**, *2*, 325 (1970).
4. Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев Н. А., *Анализ алюминиевых и магниевых сплавов.* Металлургия, М., 1966, 265.

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A BERILIULUI ÎN ALIAJELE BERILICE

(Rezumat)

Se elaborează o metodă cromo-polarografică de determinare a beriliului în aliaje în vederea separării aluminiului de beriliu.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 661. 8... 554

STUDIUL CINETICII DESCOMPUNERII TERMICE A TIOSULFATULUI DE SODIU

DE

TIBERIU GOLGOȚIU și VIOLETA ROTARU

1. Introducere

Într-o lucrare publicată anterior [1] unul din autori s-a ocupat de studiul termic al tiosulfatului de sodiu, indicînd mecanismul reacției de descompunere sub acțiunea oxigenului din aer și la presiune atmosferică.

B. L o r a n t [2] întreprinde un studiu al evoluției termice a tiosulfatului de sodiu fără a indica cinetica descompunerii acestuia, referindu-se numai la mecanismul reacției.

Potrivit lui G h i r o n [3], care studiază descompunerea prin căldură a tiosulfaților în stare solidă și în soluție, tiosulfatul alcalin solid se descompune în sulfat și sulfură de sodiu.

Numeroși alți autori s-au ocupat în mod deosebit de descompunerea termică a tiosulfatului de sodiu, simplu sau în amestec cu diferite substanțe, în soluții diluate sau concentrate.

2. Procedeul experimental

În lucrarea de față s-a studiat mecanismul reacțiilor în fază solidă [4] care au loc la deshidratarea și descompunerea termică a tiosulfatului de sodiu, folosind în acest scop analiza derivatografică, analiza chimică și spectroscopia în infraroșu [5].

S-a stabilit, în continuare, cinetica reacțiilor de descompunere, cu ajutorul metodei F r e e m a n - C a r r o l l și metodei descompunerii substanței la temperatură constantă.

Mecanismul reacțiilor de descompunere s-a studiat folosind un derivatograf tip Paulik-Paulik-Erdey, cu care s-a înregistrat în același timp curba termodiferențială și pierderea în greutate integrală și derivată. Pentru

studiul derivatografic [6] s-a utilizat tiosulfat de sodiu produs Merck p.a. bine majorat și sortat prin sită [7], iar determinările s-au efectuat pe probe de 20 mg.

3. Datele experimentale și interpretarea lor

Din examinarea datelor termogravimetrice (fig. 1) se constată că tiosulfatul de sodiu este termic stabil pînă la temperatura de 50°C ; descompunerea începe la temperatură relativ joasă, după care începe să piardă din greutate în trei intervale de temperatură bine distincte și anume :

a) Între 50°C și 100°C pierderea în greutate corespunde evident plecării a 1,5 molecule de apă de cristalizare. Faptul că în același timp proba supusă analizei se topește, suprapunerea acestor transformări este marcată pe curba termodiferențială prin același pic endoterm accentuat, la 70°C.

b) Între 100° și 200°C pierderea în greutate corespunde ultimelor molecule de apă care părăsesc sistemul. Sarea devine anhidră, fenomen tradus pe curba termodiferențială prin cel de al doilea pic endoterm, de

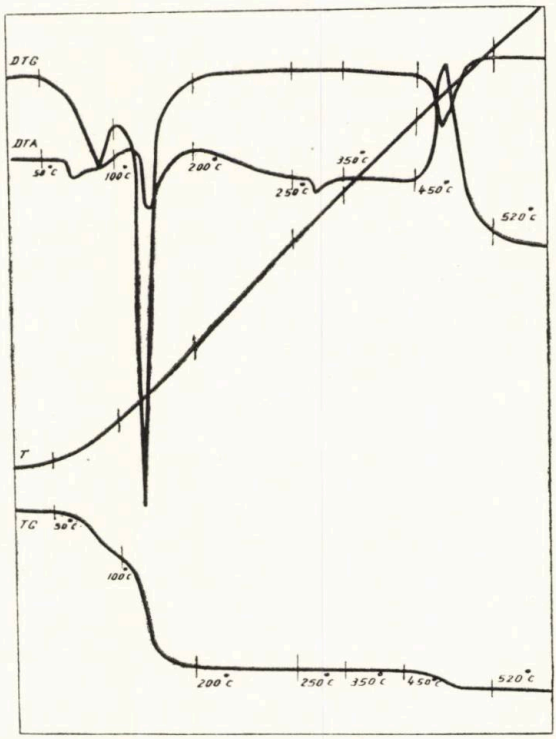


Fig. 1. — Curba termogravimetrică și termodiferențială a $Na_2S_2O_3.5H_2O$.

la 140°C. În acest interval pierderea în greutate este de 34,8% ceea ce corespunde unei deshidratări totale a substanței calculate teoretic de 36,3%.

Reacția de descompunere a sării anhidre, în sulfat și polisulfură de sodiu, nu este însoțită de pierdere în greutate, având loc între 330°...380°C, după mecanismul :

$$4Na_2S_2O_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Acest proces este indicat pe curba termodiferențială prin vîrful endoterm de la 340°C. Produsul intermediar care se formează aici, Na_2S_5, este stabil termic într-un interval restrîns de temperatură, după care evoluează pierzînd sulf.

c) Între 440° și 500°C se depășește stabilitatea termică a Na_2S_5 și pierderea în greutate semnalată pe curbă se datorește arderii sulfului din polisulfură sub formă de SO_2.

Pierderea totală în acest interval este de 10% iar pentru reacția

$$Na_2S_5 + 4O_2 \rightarrow Na_2S + 4SO_2$$

pierderea este de 12,5%.

Această reacție fiind însoțită de o mare degajare de căldură are drept efect o creștere puternică a picului exoterm semnalat pe curba termodiferențială la 480°C. Reacția pare să fie terminată în jurul temperaturii de 500°C pentru a da un compus care, supus analizelor chimice și spectrale, se identifică cu un amestec de sulfură și sulfat.

Pierderile în greutate a probelor, în toate domeniile de temperatură, corespund satisfăcător cu valorile calculate teoretic.

Reacția totală de descompunere poate fi descrisă prin ecuația :

$$4Na_2S_2O_3.5H_2O + 4O_2 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S + 4SO_2 + 20H_2O.$$

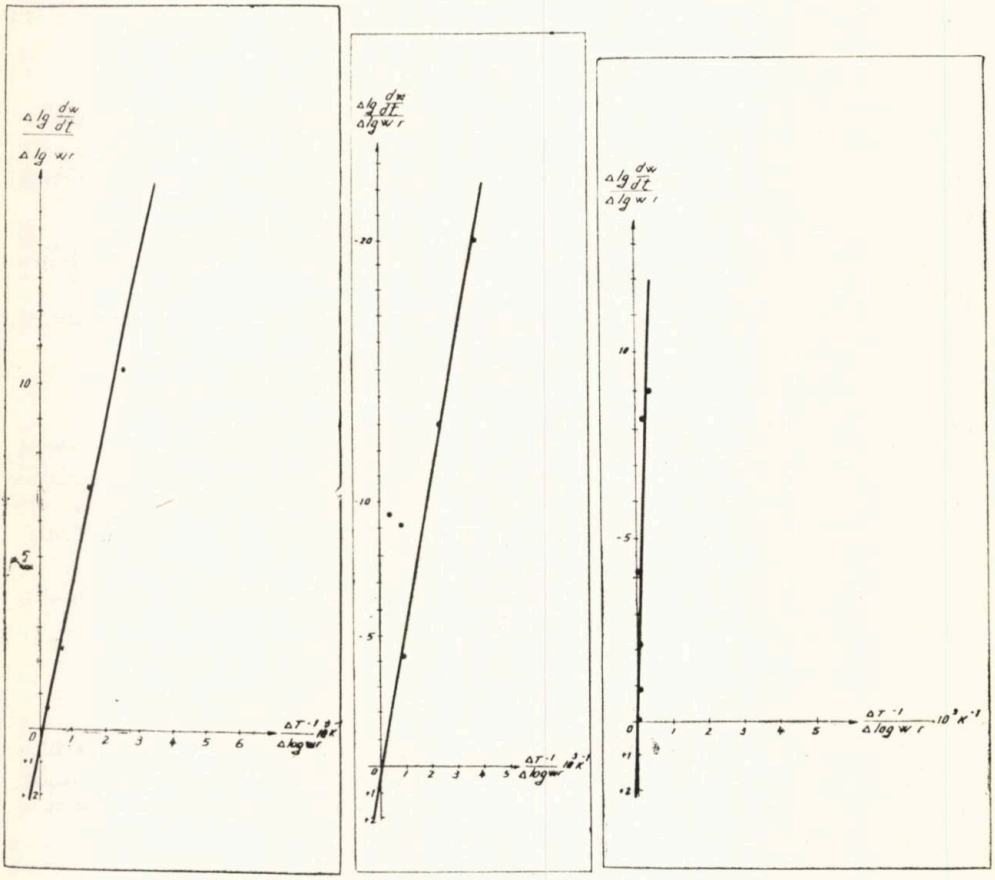
Cinetica deshidratării [8] și descompunerii termice [9] a tiosulfatului de sodiu a fost stabilită din datele termogravimetrice, prin aplicarea metodei Freeman-Carroll. Potrivit acestor autori ecuația care permite evaluarea parametrilor cinetici are forma [10] :

$$-\frac{\frac{E}{2{,}303}\Delta\frac{1}{T}}{\Delta\log w_r} = -n + \frac{\Delta\log\frac{dw}{dt}}{\Delta\log w_r},$$

în care : E — energie de activare, n — ordinul de reacție, Δ — un operator de diferență, dw/dt — viteza de eliminare a componentei volatile, w_r — $= w - w_t$, w — pierderea totală în greutate la sfîrșitul reacției, w_t — pierderea în greutate la timpul t.

Valorile dw/dt și w_r fiind determinate direct de pe termogramă, s-a reprezentat grafic raportul $\frac{\Delta\log(dw/dt)}{\Delta\log w_r}$ în funcție de $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta\log w_r}$ pentru fie-

care reacţie în parte (fig. 2 *a*, *b*, *c*) şi s-a obţinut o dreaptă a cărei intersecţie cu axa ordonatelor conduce la valoarea ordinului de reacţie. Valorile energiei de activare s-au calculat din panta dreptei.



a *b* *c*

Fig. 2. — Graficul $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ funcţie de $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log w_r}$: *a* — prima treaptă de deshidratare a $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$, *b* — a doua treaptă de deshidratare a $Na_2S_2O_3.5H_2O$, *c* — descompunerea $Na_2S_2O_3.5H_2O$.

În intervalul de temperatură 330°...380°C, întrucît forma curbei nu permite aplicarea metodei Freeman-Carroll, s-a aplicat metoda descompunerii substanţei la temperatură constantă [11]. În fig. 3 sînt reprezentate curbele de descompunere izotermă, obţinute în acest domeniu, cu ajutorul cărora s-au calculat constantele de viteză (tabelul 1).

Curbele de deshidratare se prezintă sub formă de drepte, indicînd desfășurarea unei reacții de ordinul zero.

Curba care reprezintă logaritmul vitezei în funcție de $1/T$ (fig. 4) este o dreaptă din panta căreia s-a calculat energia de activare, $E = 14$ kcal/mol.

Tabelul 2 cuprinde valorile ordinului de reacție și a energiei de activare găsite prin aplicarea ambelor metode, privind deshidratarea și descompunerea tiosulfatului de sodiu. Din datele obținute se constată că ecuațiile cinetice au ordinul de reacție cuprins între 0 și 0,5.

Tabelul 1

Constantele de viteză

T	$1/T$	K	log K
563	$1{,}77.10^{-3}$	$1{,}11.10^{-7}$	$-6{,}9547$
593	$1{,}69.10^{-3}$	$2{,}35.10^{-7}$	$-6{,}629$
623	$1{,}60.10^{-3}$	$3{,}73.10^{-7}$	$-6{,}429$
653	$1{,}53.10^{-3}$	$5{,}11.10^{-7}$	$-6{,}292$

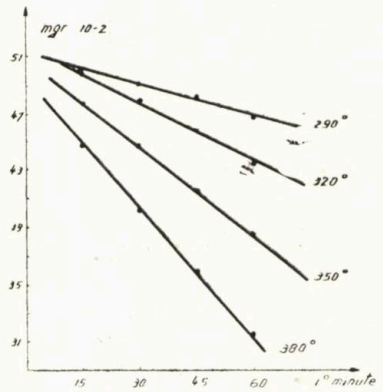


Fig. 3. — Curbele de descompunere izotermă.

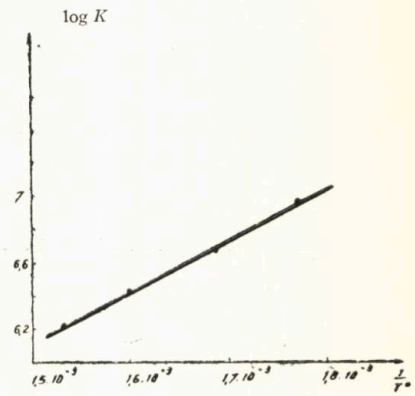


Fig. 4. — Graficul log$k$ funcție de $1/T$.

Tabelul 2

Ordinul de reacție și energia de activare

Nr. crt.	Reacția studiată	Metoda aplicată	Ordinul de reacție	E kcal/mol
1.	Treapta de deshidratare I	Freeman — Carroll	0,5	19,6
2.	Treapta de deshidratare II	Freeman — Carroll	0,4	27,2
3.	Reacția de descompunere I	Descomp. la temp. const.	0	14
4.	Reacția de descompunere II	Freeman — Carroll	0,1	164

4. Spectrul de absorbție în infraroșu

Spectrul produsului de calcinare a fost înregistrat cu un spectrofotometru Perkin-Elmer 337, în probe mici, sub formă de pastile cu KBr. Intervalul studiat se situează între 400 și 4 000 cm^{-1}.

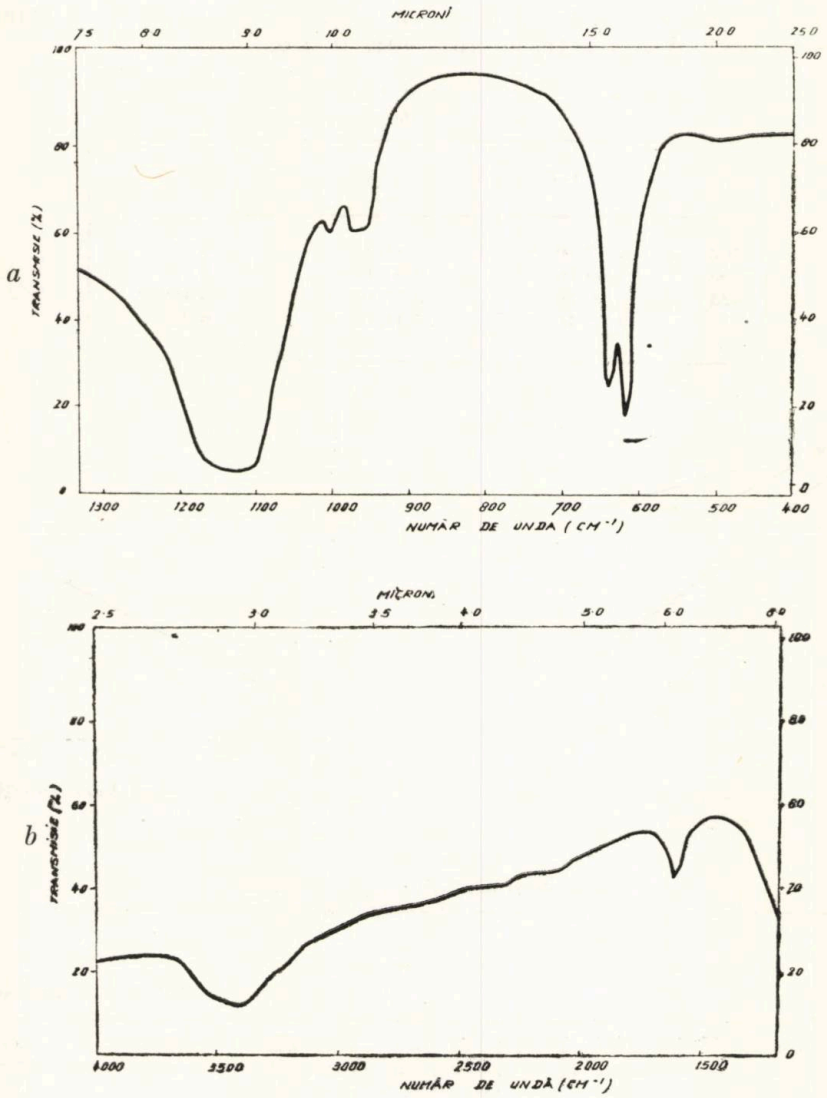


Fig. 5. — Spectrul în IR.

Datele măsurătorilor spectrale sînt reprezentate în fig. 5 *a*, *b*, de unde rezultă că, în domeniul considerat, spectrul produsului final nu prezintă frecvențe corespunzătoare legăturii —S—S—, ceea ce confirmă ipoteza deja făcută că tiosulfatul de sodiu este total descompus în domeniul de temperatură studiat.

În intervalul 981...1 115 cm^{-1} benzile apărute sînt caracteristice grupei SO_4^{2-}. Vîrful accentuat de la 620 cm^{-1} indică prezența sulfurii în produsul de analizat, iar apariția unei benzi fine la 1 626 cm^{-1} se datorește, probabil, umidității captate în timpul confecționării probelor.

În concluzie frecvențele care apar în spectrul produsului analizat confirmă existența sulfurii și sulfatului de sodiu.

5. Concluzii

a) S-a studiat cinetica descompunerii tiosulfatului de sodiu, sub acțiunea oxigenului din aer, prin derivatografie, analiză chimică și spectroscopie în infraroșu.

b) S-a definit domeniul de stabilitate termică a tiosulfatului de sodiu, a produșilor intermediari și a produsului de calcinare.

Din datele termogravimetrice s-a calculat ordinul de reacție și energia de activare a reacțiilor de deshidratare și descompunere după metoda Freeman-Carroll și metoda descompunerii substanței la temperatură constantă.

Primită la 30 noiembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Golgoțiu T., Hîncu I., Linde J., Herțescu I., Bul. Inst. polit. Iași, XIII(XVII), *1—2*, 185 (1967).
2. Lorant B., Z. Anal. Chem., **219**, *3*, 256 — 271 (1966).
3. Ghiron D., Gazz. Chim. Ital., **68**, 559 (1938).
4. Carter R. E., J. Chem. Phys., **34**, *6*, 2010 — 2015 (1961).
5. Беллами Л., *Инфракрасные спектры молекул*, (trad. din l. engleză). ИЛЛ, М., 1957.
6. Paulik F., Paulik I., Erdey L., Chem. Technik, **14**, *9*, 533 — 537 (1962).
7. Wollast R., Ind. Chim. Belge, **30**, *5*, 473 (1965).
8. Murgulescu I., Segal E., An. Univ. Buc., s. șt. naturii, *22*, 75 (1959).
9. Murgulescu I., Segal E., St. și cerc. chim., **15**, *4*, 261 (1967).
10. Freeman E. S., Carrol B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
11. Erdey-Gruz T., *Chimie fizică teoretică*, (trad. din l. maghiară). Vol. II, Ed. Tehn., Buc. 1958, 412.

KINETISCHE ABHANDLUNG DER TERMISCHEN ZERSETZUNG VON $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$

(Zusammenfassung)

Es wird studiert die Kynetik der Zersetzung des Natrium-Tiosulfats unter der Einwirkung des Sauerstoffs aus der Luft durch Derivatographie, chemische Analyse und Spektroskopie in Infrarot.

Man definierte das Gebiet der termischen Stabilität des Natrium-Tiosulfats der Zwischenprodukte und der Kalzinationprodukte.

Aus den termogravimetrischen Daten berechnete man die Reihenfolge der Reaktionen und die Energie der Entwässerungs- und Zersetzungsreaktionen nach der Freemann – Carroll Methode und nach der Zersetzungsmethode der Substanzen bei konstanter Temperatur.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

D. C. 546.284; 620.193.27

CORRELATIONS BETWEEN CORRODING EFFECT OF SALT SOLUTIONS AND THE NATURE OF THEIR IONS FOR THE HARDENING OF CALCIUM SILICATES

BY

I. TEOREANU and NGUEN NGOC ANH

1. The corrosive atack of hardened pastes of Portland cement, or any other multicomponent silicate binders, by waters containing dissolved salts, is a very complex process assuming interrelated phenomena which act in different ways upon the physico-mechanical properties of the hardened binder [1]...[6]. Factors depending on the nature of the salts, on their ionic constituents, on the concentration of the dissolved salts, depending also on the nature of the components formed in the reaction of the salts with hydration compounds and on the structural evolution, under the action of aggressive solutions, of the binder hardened stone, in a given experimental conditions, interact in a very intricate way one with another. It results that the elucidation of this process is a very difficult task. It is possible to obtain useful informations regarding the mechanism of action of these solutions upon the Portland cement stone in general, studying the influence of waters containing salts, upon the mineralogical constituents of Portland cement clinker. To show the correlations between the corrosive effect of solutions and the nature of their ions, in the case of hardening of calcium silicates, aluminates and ferroaluminates, is properly to study the action of different classes of saltes. In this way, in the present paper, the corrosive effect of solutions of chlorides or sulphates of metals, from the first and second groups of the periodic system of elements, upon the stone of hardened tricalcium silicate and β dicalcium silicate, is studied. Mechanical resistance testings were conducted for hardened silicate pastes cured for 2, 3 and 6 months in water containing 800 to 20,000 mg Cl^- /l, respectively 500 to 4,000 mg SO_4^{--} /l, in the meantime chemical analysis of the solutions being performed to follow the variation in the ionic concentration of the aggressive solutions.

2. During the hydration of calcium silicates, depending on the basicity of calcium silicate, a bigger or a smaller quantity of calcium hydroxide is formed together with hydrosilicates of tobermoritic type. Calcium hydroxide, from the cement stone, is the most vulnerable compoud to the action of corrosive solutions. It can be easily washed out due to its high solubility in water, solubility influenced essentially, in some instance, by the presence of dissolved salts. Also, it may interact with the salts from solution forming soluble compounds or compounds which determine expansion phenomena. The action of the solutions upon the hardened binder depends on the nature of the ions present in water : the action of cations is directed towards OH^- ion, whilst the anions interact with Ca^+ ion. The mechanism of chemical interaction in this case may be represented in a simplified form as :

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH,^- \quad MA \rightleftarrows M^{2+} + A^{2-},$$

$$M^{2+} + 2\ H_2O \rightleftarrows M(OH)_2 + 2H^+,$$

$$2H^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O, \quad A^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaA,$$

where MA is the salt from solution, M^{2+} — the cation, A^{2-} — the anion (both considered, for sake of simplicity, divalent).

Taking into account the above mechanism, it results that not only the solubility of the formed calcium salt or the fact that the crystallisation of this salt is accompanied or not by expansion is important from the point of view of corrosive action of the salt solutions, but also the behaviour of the resulted metallic hydroxide. For the same anion the more insoluble or more nondissociated the formed metallic hydroxide is, the bigger the drop in concentration of the OH^- ion in the solution existed between binder granules, making possible a more intense hydrolysis of the calcium hydrosilicates ; from the other part the hydrogen ions may determine an intense corrosive action in the deep of the hardened stone. The solubility of hydroxides grows with basicity of the cations as follows :

$$Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+.$$

It must be taken also into consideration and the structural modifications of the binder stone, due to the clogging action of the formed metallic hydroxide (concerning the same class of salts, therefore the same anion, and therefore the same calcium salt resulted from the interaction $A^{2-} + Ca^+ \rightarrow CaA$, which, for the moment, is not taken into consideration). This process depends on the basicity of calcium silicate, on the concentration of the dissolved salts in the corrosive solution as well as on the properties of the sediments of metallic hydroxide — $Me(OH)_2$ (in the first place it depends on their thickness, compactity and solubility). In this way the correlation corrosive effect — the nature of the corrosive salts is essentially changed ; the scale of the corrosive effect does not follow the scale of the solubility for the formed hydroxides, presented above (s. tables 1 and 2). This must be

Table 1

Stability Coefficients

Mineralogical constituent	Solution	Curring period	Stability coefficients for concentrations of:			
			800 mgCl⁻/l	5,000 mgCl⁻/l	10,000 mgCl⁻/l	20,000 mgCl⁻/l
$3CaO.SiO_2$	NaCl	2 months	0.92	0.892	0.853	0.830
		3 months	0.796	0.771	0.694	0.676
		6 months	0.790	0.770	0.665	0.660
	$MgCl_2$	2 months	0.792	0.894	0.887	0.885
		3 months	0.772	0.791	0.811	0.816
		6 months	0.756	0.832	0.818	0.812
	$CaCl_2$	2 months	0.850	0.861	0.868	0.890
		3 months	0.845	0.854	0.937	0.979
		6 months	0.805	0.834	—	—
	$CuCl_2$	2 months	1.002	0.999	0.992	0.962
		3 months	0.992	0.998	0.994	0.944
		6 months	0.986	0.980	0.955	0.940
	$ZnCl_2$	2 months	0.994	0.987	0.960	0.944
		3 months	0.995	0.987	0.963	0.941
		6 months	0.995	0.991	0.972	0.967
$2CaO_2.SiO_3$	NaCl	2 months	0.913	0.873	0.759	0.757
		3 months	0.611	0.673	0.620	0.613
		6 months	0.731	0.722	0.620	0.698
	KCl	2 months	0.682	0.742	0.748	0.805
		3 months	0.569	0.656	0.707	0.758
		6 months	0.70	0.735	0.766	0.773
	$MgCl_2$	2 months	0.711	0.847	0.930	0.932
		3 months	0.623	0.638	0.826	0.857
		6 months	0.819	0.821	0.875	0.890
	$CaCl_2$	2 months	0.935	0.772	0.761	0.696
		3 months	0.782	0.658	0.641	0.625
		6 months	0.852	0.710	0.710	0.695
	$CuCl_2$	2 months	0.786	0.891	0.878	0.636
		3 months	0.765	0.880	0.886	0.635
		6 months	0.790	0.835	0.820	0.376
	$ZnCl_2$	2 months	0.870	0.887	0.961	0.996
		3 months	0.868	0.873	0.959	0.995
		6 months	0.765	0.790	0.791	0.80

Table 2

Stability Coefficients

Mineralogical constituent	Solution	Curring period	Stability coefficients for concentrations of: 500 $mgSO_4^{--}/l$	1,000 $mgSO_4^{--}/l$	1,200 $mgSO_4^{--}/l$	1,500 $mgSO_4^{--}/l$	2,000 $mgSO_4^{--}/l$	4,000 $mgSO_4^{--}/l$
$3CaO.SiO_2$	Na_2SO_4	2 months	0.922	0.920	—	—	0.872	0.916
		3 months	0.860	0.782	—	—	0.743	0.778
		6 months	0.811	0.762	—	—	0.732	0.728
	K_2SO_4	2 months	0.953	0.927	—	—	0.906	0.907
		3 months	0.845	0.833	—	—	0.794	0.855
		6 months	0.817	0.815	—	—	0.790	0.791
	$MgSO_4$	2 months	0.938	0.932	—	—	0.898	0.890
		3 months	0.888	0.894	—	—	0.930	0.934
		6 months	0.785	0.860	—	—	0.882	0.886
	$CaSO_4$	2 months	0.887	0.880	0.862	0.849	—	—
		3 months	0.840	0.832	0.800	0.790	—	—
		6 months	0.835	0.792	0.748	0.736	—	—
$2CaO.SiO_2$	Na_2SO_4	2 months	0.857	0.797	—	—	0.787	0.873
		3 months	0.675	0.657	—	—	0.647	0.601
		6 months	0.605	0.596	—	—	0.596	0.586
	K_2SO_4	2 months	0.823	0.810	—	—	0.777	0.767
		3 months	0.688	0.668	—	—	0.630	0.641
		6 months	0.625	0.590	—	—	0.573	0.550
	$MgSO_4$	2 months	0.762	0.783	—	—	0.787	0.873
		3 months	0.715	0.746	—	—	0.766	0.795
		6 months	0.723	0.735	—	—	0.735	0.736
	$CaSO_4$	2 months	0.768	0.743	0.737	0.730	—	—
		3 months	0.694	0.688	0.673	0.631	—	—
		6 months	0.626	0.617	0.614	0.606	—	—

connected with the changes in the structure of the hardened cement stone as a result of the clogging process.

In the case of chloridic salt solutions, from the interaction of the salts with calcium hydroxide results calcium chloride, which is easy levigated due to its high solubility. The nature of the cation and the concentration of the solutions establishing a certain rate of interaction, determine the formation of a smaller or a bigger quantity of calcium chloride, with all that results from this : $Ca(OH)_2$ consumption and the diminishing of its concentration, intensification of the hydrolysis process of the hydrosilicates, loss of strength of the hardened stone up to its complete damage. It is worth to mention the more intensive action of the alkaline chloridic solutions upon tricalcium silicate stone in comparison with other chloridic solutions, especially at higher concentrations and for longer curing periods. A rather peculiar comportment is observed when the hardened stone of tricalcium silicate is cured in solutions of copper and zinc chlorides, that is, a very high stability coefficient is obtained. The low solubility of the copper hydroxide and zinc hydroxide, as has been showed above, would have had, logically, led to an intensification of the corroding action of the copper respectively chlorides solutions. The interaction between the chloridic solutions and calcium hydroxide being intense in this case, it is possible that in a short period of time a big quantity of a dense $Cu(OH)_2$ and $Zn(OH)_2$ to be formed, the high compactity of these sediments being favoured by the high basicity of the intergrain solution in the hardened stone. The diffusion of the aggressive salts inside of the cement stone is baked ; this process seems to take place in the case of solution of copper and zinc chlorides even at relatively low concentrations.

The samples of tricalcium silicate cured in magnesium chloride solutions show a better resistance to the atack of solutions with high concentration than to the atack of those with low concentration. Magnesium chloride interacts slower with $Ca(OH)_2$ than copper or zinc chlorides. As a result, at lower $MgCl_2$ concentration, $Mg(OH)_2$ is formed as a noncompact layer at the surface of the binder stone through which, due to the existed concentration gradient, $Ca(OH)_2$ from the interior of the sample diffuse easily ; the lessening of $Ca(OH)_2$ concentration inside the sample determines further hydrolysis of the hydrosilicates.

The rather strong corroding action of alkaline chlorides, especially at high concentration and for longer curing periods may be explained by the growth of $Ca(OH)_2$ consumption, with the enhancement of hydrolysis process, in complete absence of clogging phenomena.

β-Dicalcium silicate shows a more different behaviour only in the case of solution of calcium, copper and zinc chlorides. The explanation consists in the fact that the intergrain solution, for the β-$2CaO.SiO_2$ stone, has a lower $Ca(OH)_2$ content. The copper and zinc hydroxides formed during the curing of samples in copper and zinc chlorides, being less compact, a deep corrosion takes place ; with the increase of salt concentration increases

also the thickness and the compactity of the deposit but in the same time the growth of the concentration gradient of the aggressive solution in the binder stone, the driving force of the diffusion process takes place. The former process diminishes the corroding action of aggressive solution, the second determines its enhancement ; the prevalence of one or the other process determines the diminishing or the intensification of the corrosion process. In this way is possible to explain, for copper chloride solution, the decrease of the stability coefficient of the stone, very evident even after two months of curing.

The obtaining of higher stability coefficients for tricalcium silicate samples than for β-dicalcium silicate ones, cured in calcium chloride solutions, may be explained, eventually, for the present working conditions, by the formation of hydroxichloride deposits capable to clog the binder stone, but incapable to give expansion phenomena.

The sulphate solutions (sodium, potassium, magnesium, calcium sulphates were used) give similar corroding phenomena as the corresponding chloridic salt solutions as regards the global pattern of the intensity of the process. The samples of tricalcium silicate, cured in calcium sulphate solutions, show lower stability coefficients in comparison with those of the samples cured in calcium chloride solutions. The same low stability coefficient has been obtained for all samples of β-dicalcium silicate cured in sulphate solutions comparing with those obtained for samples cured in chloridic solutions. Sulphate atack takes place as a result of the formation and the sedimentation of gypsum.

A picture of the dependence of the gypsum sediments on the nature and the concentration of the aggressive solutions may be obtained if one follows the modification in concentration (ΔC) of the SO_4^{--} ion in the aggressive solutions, function of initial concentrations and curing time. ΔC shows a maximum both for $MgSO_4$ solutions and for Na_2SO_4 solutions, corresponding to a certain value of the initial concentration (Fig. 1). At small concentrations natrium sulphate determines, probably, an increase in the solubility of calcium hydroxide ; calcium sulphate is formed in solution, gypsum settlements being for the first two months, insignificant. In the case of $MgSO_4$ solutions, for the same concentrations and the same curing periods as for Na_2SO_4 solutions, a quite significant gypsum settlement takes place. For all working condition, the gypsum settlements are more substantial for the case of solutions of magnesium sulphate.

Looking at the values of the stability coefficients obtained for samples of tricalcium silicate and β-dicalcium silicate, cured in sodium sulphate solutions, respectively magnesium sulphate solutions, one may observe the important role played by the „through solubility" corrosion in the case of the sodium sulphate solution and the protective role playe by $Mg(OH)_2$ deposits in the case of magnesium sulphate solutions, especially, as it would be expected, connected with the hardened stone of tricalcium silicate.

The present results and the conclusions based upon them will be completed and developed further using thermodifferential and roentgenographic analysis. Such a work is in the progress and the preliminarily results seem to confirm the hypothesis used here to explain the behaviour of the hardened calcium silicates stone in chloridic and sulphate solutions from the point of view of their mechanical properties and their interaction with the aggressive solutions.

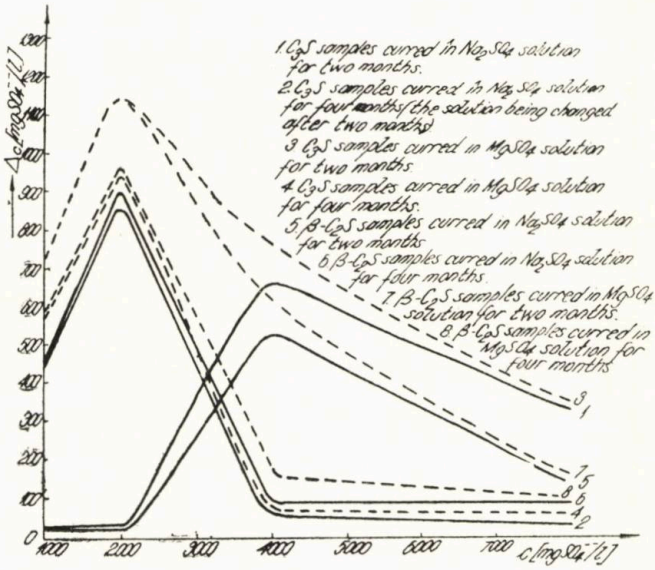


Fig. 1

3. It results, from the present work, there exists a close connection between the corroding effect of the salt solutions and the nature of their ions, for the hardening process of calcium silicates. The corroding effect of the aggressive solutions upon calcium silicates, is determined by the interdependence established between the properties an the quantity of the salt which results from the interaction of $Ca(OH)_2$ with the aggressive salt on the one hand, and the quantity and the properties of the metallic hydroxide formed in the same interaction on the other hand. Depending on the nature of the binder, on the nature and the concentration of the anions and cations of the aggressive solutions, one establishes different ratios between solubilisation—hydrolysis and swelling phenomena, having distructive effects, and clogging phenomena, having retarding effects upon the diffusion process and therefore upon the chemical interaction of the aggressive solution with the hardened stone.

Received, March 28, 1972

Polytechnic Institute „Gh. Gheorghiu-Dej", Bucharest

REFERENCES

1. Steopoe Al., *La durabilité du béton.* Ed. Eyrolles, Paris, 1970.
2. Teoreanu I., *Tehnologia lianţilor şi betoanelor.* EDP, Buc., 1967.
3. Москвин М В., *Коррозия бетона.* Изд. Лит. Строит. и Архут., М., 1952.
4. Кинд В. В., *Коррозия цемента и бетона в гидрометрических сооружениях.* ГЭИ, М., 1965.
5. Biczok I., *Coroziunea şi protecţia betonului.* Ed. Tehn., Buc. 1965.
6. Бабущкин Б. И., *Физико-химических процессы корозии бетона и железобетона.* Изд. Лит. по Строит., М., 1969.

CORELAŢII ÎNTRE EFECTUL COROZIV AL APELOR CU CONŢINUT DE SĂRURI ŞI NATURA IONILOR COMPONENŢI AI ACESTORA LA ÎNTĂRIREA SILICAŢILOR DE CALCIU

(Rezumat)

Se studiază efectul coroziv al clorurilor şi sulfaţilor din prima şi a doua grupă a sistemului periodic al elementelor asupra pietrei de silicat tricalcic şi β-dicalcic întărită. Este dovedit faptul că acest efect este determinat de interdependenţa stabilită între cantitatea şi proprietăţile sărurilor care rezultă din interacţiunea $Ca(OH)_2$ cu soluţiile agresive, pe de o parte, şi cantitatea şi proprietăţile hidroxizilor metalici formaţi în aceeaşi interacţiune, pe de altă parte.

Prin urmare coroziunea liantului întărit trebuie să fie pusă în legătură directă atît cu concentraţia soluţiei agresive cît şi cu natura cationilor şi anionilor acesteia.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. D. 547.571; 546.175

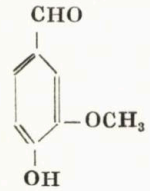
ÉTUDE DU SYSTÈME AZOTATE D'URANYL—3 METOXI-4 HYDROXI-BENZALDÉHYDE *)

PAR

JULIETA LINDE, ANGELA LUCA et MARIA APOSTOLESCU

1. Introduction

Le réactif 3-metoxi-4 hydroxi-benzaldéhide, représenté par la structure



connu dans la littérature de spécialité sous le nom de *vanilline*, reagit immédiatement en solution aqueuse avec l'ion UO_2^{2+} en formant un composé soluble, de couleur jaune-brune.

Dans ce travail nous nous sommes proposés de mettre en évidence le phénomène de complexation, d'établir le rapport de formation et la stabilité du composé qui a pris naissance dans le système, en effectuant des mesures spectrophotométriques et conductométriques.

2. Partie expérimentale

2.1. Appareils

Pour les mesures d'absorption on a utilisé un spectrophotomètre Zeiss VSU2-P et pour les mesures de conductibilité électrique un conductomètre Radelkis OK-102; les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Radelkis OP-401/2.

*) Presentée lors de la session scientifique de l'Université „Al. I. Cuza", Jassy, 26—31 octobre 1970.

2.2. Réactifs

Les solutions d'azotate d'uranyl ont été preparées en dissolvant $UO_2(NO_3)_2.2H_2O$ (J. D. Riedel-E. de Häen, Berlin, p. a.) exactement pesé, dans de l'eau bidistillée ; la concentration de ces solutions a été determinée par évaporation et calcination directe à U_3O_8. Compte tenu que l'hydrolise a lieu après quelque temps, les solutions ont été utilisées immédiatement après leur préparation.

Les solutions de vanilline ont été preparées en dissolvant les quantités respectives de vanilline de pureté p. a. (Loba Chemie, Wien-Fischamend) dans de l'eau bidistillée.

2.3. Méthodes de travail

On a utilisé :

a) la méthode des variations continues appliquée à l'étude des mélanges équimolaires et non équimolaires en employant les mesures de l'absorption et de la conductibilité électrique [1] ;

b) la méthode du rapport moléculaire, basée sur la mesure de l'absorption [2].

3. Résultats et discussions

En effectuant l'étude du système, on a déterminé:

1. *La variation de l'absorption des réactifs et des mélanges des réactifs en fonction de la longueur d'onde* (λ) dans le domaine visible ($\lambda = 400 \ldots 550$ mμ), dans le but d'établir les conditions optimum nécessaires pour l'étude quantitative du système et pour mettre en évidence le phénomène de complexation (fig. 1).

La vanilline étant incolore, l'absorption dans le domaine visible est nulle ; on constate que l'absorption de l'azotate d'uranyl présente un maximum pour $\lambda = 410$ mμ, puis elle diminue d'une façon continuelle jusqu'à des valeures négligeables pour $\lambda = 500$ mμ.

La variation de l'absorption des mélanges de réactifs 1 : 1 et 1 : 2 indique le phénomène de complexation qui a lieu dans le système étudié parce que, pour les mêmes valeurs de λ, l'absorption des mélanges est sensiblement plus grande que celle de la solution d'azotate d'uranyl.

Les solutions utilisées ont eu la concentration 4.10^{-2} M et $d = 3$ cm.

2. *La stabilité du complexe en fonction du temps* ; la réaction de formation se produit instantanément et le composé est stable dans le temps car l'extinction se maintient à une valeur constante longtemps.

3. *L'influence du pH*; la variation de l'absorption en fonction du pH indique la stabilité du complexe dans un domaine des valeurs du pH très étroit, à savoir 2,5 ... 3,3.

4. *La stoéchiométrie des constituants* ; le rapport de formation a été établi à l'aide des méthodes indiquées ci-dessus, par mesures d'absorption et de conductibilité électrique.

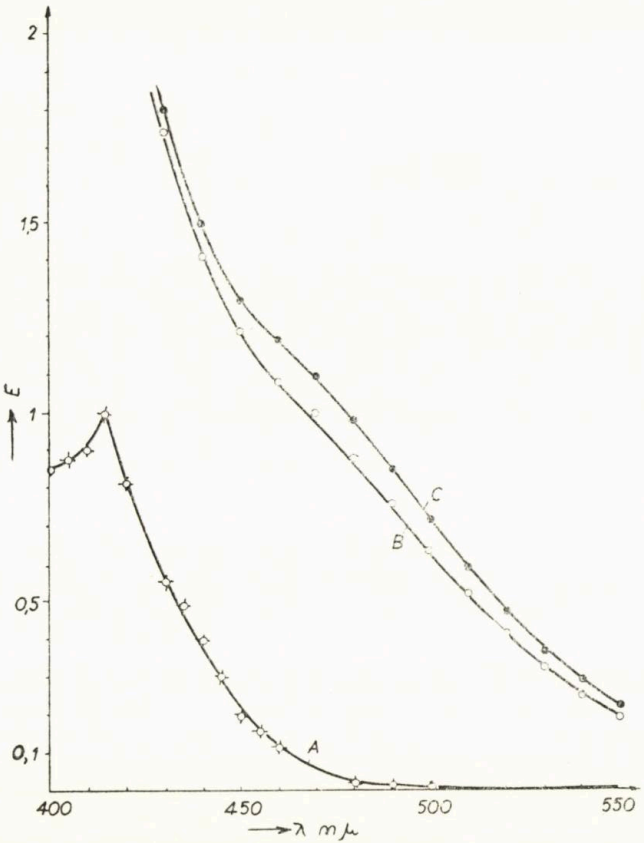


Fig. 1. — Courbe d'absorption, en spectre visible, de la solution d'azotate d'uranyl (courbe *A*) et des mélanges des réactifs à rapport Me: Ligand = 1 : 1(courbe *B*) et 1:2 (courbe *C*) en fonction de λ ; $c = 4.10^{-2}$ M.

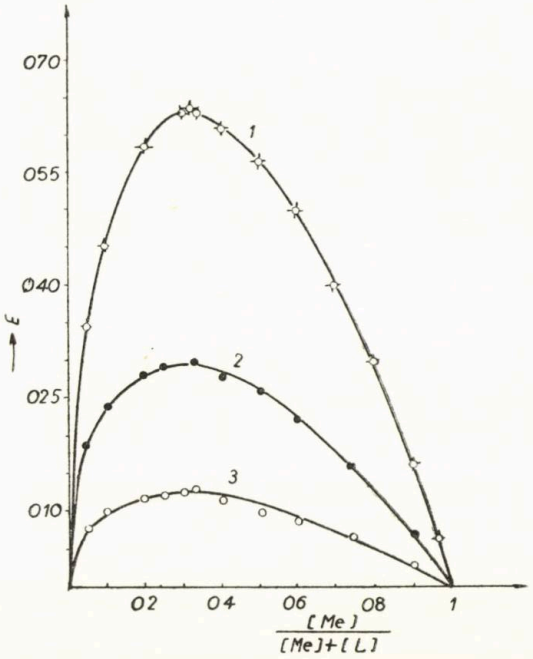


Fig. 2. — Détermination de la stoéchiométrie par la méthode de J o b à l'aide des spectres d'absorption de solutions équimolaires, à $\lambda = 480$ mμ ; courbe *1* — $c = 4.10^{-2}$ M, courbe *2* — $c = 2.10^{-2}$ M, courbe *3* — $c = 1.10^{-2}$ M.

a) *La méthode des variations continues* a été appliquée en utilisant des solutions équimolaires. Pour les mesures d'absorption on a étudié trois séries de solutions équimolaires ayant les concentrations 10^{-2} ; 2.10^{-2} ; 4.10^{-2} M, à la longueur d'onde $\lambda = 480$ mμ, pour laquelle l'absorption des solutions d'azotate d'uranyl est négligeable (volume = 10 ml, $d = 2$ cm).

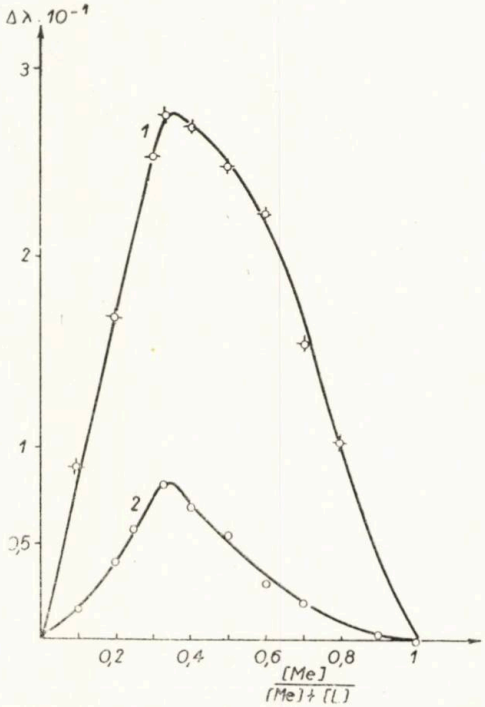


Fig. 3. — Détermination de la stoéchiométrie par la méthode de J o b de la conductibilité électrique des solutions équimolaires; courbe *1* — $c = 2.10^{-2}$ M, courbe *2* — $c = 1.10^{-2}$ M.

Pour les mesures conductométriques on a étudié deux séries de solutions équimolaires ayant les concentrations 10^{-2} et 2.10^{-2} M, (volume total = 25 ml).

Si l'on analyse les résultats expérimentaux (fig. 2 et 3) on aboutit à la conclusion que la formation du complexe correspond au rapport molaire UO_2^{2+} : vanilline = 1 : 2.

b) *La méthode du rapport molaire*, basée sur la mesure de l'absorption, a été appliquée pour deux séries de solutions en maintenant à une valeur constante et en grand excès la concentration de la vanilline et en variant la concentration de l'azotate d'uranyl. Les résultats obtenus pour $\lambda = 470$ mμ et $\lambda = 480$ mμ, les concentrations des solutions en étant 4.10^{-2} M, représentés dans la fig. 4, vérifient le rapport de formation UO_2^{2+} : ligand = 1 : 2.

5. *La constante de dissociation.* Les valeurs de la constante de dissociation (d'instabilité) ont été calculées en utilisant la méthode des variations continues.

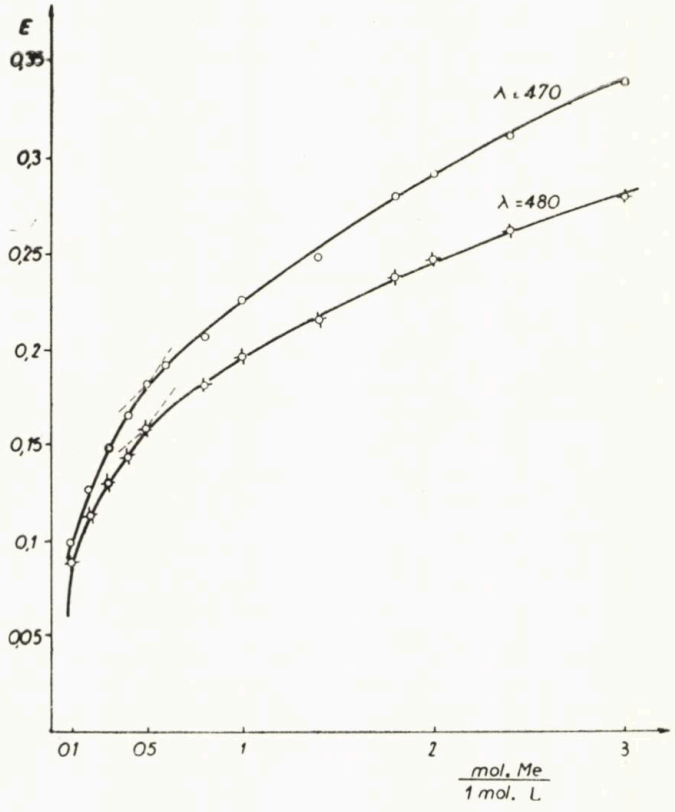


Fig. 4. — Détermination de la stoéchiométrie par la méthode des rapport moleculaires à l'aide des spectres d'absorption à $\lambda = 470$ mμ et $\lambda = 480$ mμ ; $c = 4.10^{-2}$ M.

a) Pour les solutions nonéquimolaires cette constante a été determinée à l'aide de la conductibilité électrique en utilisant l'expression de Job [3] :

$$K = \frac{C^{m+n-1} p^{n-1} (pm+n)x - n^{m+n}}{n - (m+n)x\,(p-1)^{n+p-1}},$$

où : C—la concentration molaire en UO_2^{2+}, $p = C'/C$, C' étant la concentration molaire en vanilline, x — volume vanilline/volume total pour lequel la différence de la conductibilité électrique présente un maximum, m et n— les coefficients stoéchiométriques du composé (m—metal, n—ligand).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Constante de dissociation (instabilité) pour solutions nonéquimolaires

Concentration en UO_2^{2+} C	Concentration en ligand C'	$p = \frac{C'}{C}$	x	K
2.10^{-2} M	4.10^{-2}	2	0,52	$0,93.10^{-6}$
8.10^{-3} M	4.10^{-2}	5	0,336	$0,879.10^{-6}$

$K_{moyen} = 0,9045.10^{-6}$

b) Pour les solutions équimolaires ont été utilisées les données d'absorption et la constante de dissociation a été calculée en utilisant l'expression proposée par Anderson et collaborateurs [4], [5], modifiée par Dey et collaborateurs [6], [7]. Dans un équilibre où intervient un ion métallique et un agent complexant dans le rapport 1:2, la constante de stabilité est donnée par :

$$K = \frac{x}{(a-x)(b-2x)^2}.$$

Dans cette équation x représente la concentration du complexe à l'équilibre, tandis que a et b sont les concentrations initiales de l'ion métallique et du ligand. La valeur de x peut être calculée à l'aide des courbes de la méthode des variations continues ; on considère dans ce but deux concentrations des réactants, c'est-à-dire deux valeurs de a et b pour les quelles l'absorption est la même et par conséquent il en résulte la même valeur pour a.

On obtient :

$$K = \frac{x}{(a_1-x)(b_1-2x)^2} = \frac{x}{(a_2-x)(b_2-2x)^2}$$

et donc

$$x = \frac{-A \pm B}{8[(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)]},$$

où :

$$A = [b_2^2 - b_1^2 + 4(a_2b_2 - a_1b_1)],$$

$$B = \sqrt{A^2 - 16[(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)](a_1b_1^2 - a_2b_2^2)}.$$

Les résultats sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2

Constante d'instabilité (dissociation) pour solutions équimolaires

Concentrations molaires des solutions	Concentrations des réactants pour la même valeur de l'absorption (E)	K_{stab}	$1/K_{stab} = K_{instab.}$
$c_1 = 2.10^{-2}$ $c_2 = 1.10^{-2}$	$a_1 = 7{,}4.10^{-3}$, $b_1 = 2{,}6.10^{-3}$ $a_2 = 18{,}2.10^{-3}$, $b_2 = 1{,}8.10^{-3}$	$0{,}64.10^{6}$	$1{,}51.10^{-6}$
$c_1 = 4.10^{-2}$ $c_2 = 1.10^{-2}$	$a_1 = 38{,}4\ .10^{-3}$, $b_1 = 1{,}6.10^{-3}$ $a_2 = 7{,}70.10^{-3}$, $b_2 = 2{,}6.10^{-3}$	$0{,}292.10^{6}$	$3{,}37.10^{-6}$
$c_1 = 4.10^{-2}$ $c_2 = 2.10^{-2}$	$a_1 = 3{,}60.10^{-2}$, $b_1 = 0{,}4.10^{-2}$ $a_2 = 14{,}8\ .10^{-3}$, $b_2 = 5{,}2.10^{-3}$	$0{,}242.10^{6}$	$4{,}13.10^{-6}$
$c_1 = 2.10^{-2}$ $c_2 = 1.10^{-2}$	$a_1 = 17.10^{-3}$, $b_1 = 3{,}0.10^{-3}$ $a_2 = 5{,}0.10^{-3}$, $b_2 = 5{,}0.10^{-3}$	$0{,}298.10^{6}$	$3{,}35.10^{-6}$

$K_{instab.(moyen)} = 3{,}09.10^{6}$

Il en résulte que les valeurs obtenues par les méthodes ci-dessus sont concordantes.

4. Conclusions

On a étudié la réaction entre UO_2^{2+} et la vanilline en utilisant des mesures d'absorption et de conductibilité électrique.

On a determiné :

1. La stoéchiométrie des constituants par la méthode des variations continues et par la méthode du rapport moléculaire. La composition du chélate jaune-brun est 1 : 2 (Me/Ligand).

2. La constante d'instabilité calculée par la méthode J o b est $K = 0{,}9045.10^{-6}$ et par la méthode D e y, $K = 3{,}09.10^{-6}$.

Reçue le 28 avril 1972

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Anorganique

BIBLIOGRAPHIE

1. J o b P., C.r., Ac. Sci. Paris, **180**, 928 (1925).
2. Y o e J. H., J o n e s A. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 111 (1944).
3. K a c k h a w a h a M. S., B h a t t a c h a y a t A. K., Z. anorg. allgem. Chem., **319**, 104 (1962).
4. A n d e r s o n R. C., T u r n e r S. E., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1195 (1948).

5. Foley R. T., Foley R. C., J. Amer. Chem. Soc., 71, 912 (1949).
6. Mukherji A. K., Dey A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 314 (1958); Anal. Chim. Acta, 18, 324 (1958).
7. Baberji S. K., Dey A. K., Proc. Symp. Chem. Coord. Compds., Agra, 2, 198 (1960).

STUDIUL SISTEMULUI AZOTAT DE URANIL – VANILINĂ (3-METOXI-4 HYDROXI-BENZALDEHIDĂ)

(Rezumat)

S-a studiat reacția între azotatul de uranil și vanilină, utilizînd măsurători spectrofotometrice și conductometrice.

S-a determinat:

1. Compoziția complexului format, folosind: a) metoda variațiilor continue a lui Job, la soluții echimolare, spectrofotometric și conductometric; b) metoda raportului molar (spectrofotometric).

2. Constanta de instabilitate prin: a) metoda Job la soluții neechimolare folosind măsurători conductometrice, ($K = 0{,}9045.10^{-6}$); b) metoda Anderson și colaboratori, modificată de Dey și colaboratori, la soluții echimolare, folosind măsurători spectrofotometrice ($K = 3{,}09.10^{-6}$).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 66.046.4; 669.283

STOICHIOMETRIA ȘI ANALIZA TERMODINAMICĂ A PROCESULUI DE PRĂJIRE OXIDANTĂ A CONCENTRATELOR DE MOLIBDENITĂ *)

DE

C. CALISTRU, I. BALASANIAN, și I. GRIGORIU

1. Introducere

Prin prăjire oxidantă bisulfura de molibden se transformă în trioxid de molibden și bioxid de sulf. Transformarea este completă, însă alături de reacția principală au loc și reacții secundare precum și procese de transformare de fază care au drept efect trecerea parțială a molibdenului în faza gazoasă sau în compuși solizi insolubili [3], [5], [9], [11]...[13]. În literatură nu există lucrări consacrate descrierii stoichiometrice a procesului de prăjire și calculului gradelor de transformare teoretice. Din această cauză, în prezenta lucrare se stabilesc relațiile stoichiometrice corespunzătoare și se determină experimental și prin analiză termodinamică transformările din procesul de prăjire la realizarea acestuia după procedeul fără apariția fazei lichide.

Trioxidul de molibden este solid și gazos pînă la 1 068° K și lichid, gazos și eventual solid la temperaturi peste 1 068° K. În realitate, apariția fazei lichide are loc cu mult înainte de 1 068°K. Aceasta se datorește eutecticilor ce pot apare în sistemul specific concentratului. O influență deosebită o exercită conținutul în SiO_2 și compușii cu Pb și Zn. Astfel, molibdatul de zinc se topește la 973° K [3], [5], [6], [11], [13].

Corespunzător procedeului fără apariția fazei lichide, prăjirea concentratului se face în exces de aer la temperaturi cuprinse între 773° și 973° K. La o astfel de temperatură, trioxidul de molibden rămîne practic complet în faza solidă. Ecuația caracteristică are forma [1], [2]:

$$(1) \quad [MoS_2 + A''_s]_s + [O_2 + A''_g]_g \rightarrow [MoO_3 + A''_s]_s + [SO_2 + O_2 + A''_g]_g.$$

*) Prezentată la sesiunea științifică jubiliară „700 de ani de activitate minieră în bazinul Băița-Bihor", Întreprinderea Minieră Bihor, orașul Dr. Petru Groza, 8—10 octombrie 1970.

Pentru analiza termodinamică s-a folosit un concentrat de molibdenită cu următoarea compoziție medie: Mo = 32,66%, S = 30,1%, SiO_2 = 17,895%, CaO = 2,43%, Cu = 0,412%, Fe_2O_3 = 0,60%, FeO = 0,045%, Al_2O_3 = = 0,885%, Pb = 1,125%, Si = 0,355%, H_2O = 0,503%, ppc = −11,69.

2. Descrierea stoichiometrică

Lucrările preliminarii au arătat că pentru descrierea stoichiometrică a procesului de prăjire oxidantă a concentratelor de molibdenită este suficient să se facă apel la reacția de oxidare a bisulfurii de molibden:

$$MoS_2 + \frac{7}{2} O_2 \rightleftarrows MoO_3 + 2\,SO_2 \tag{2}$$

și la procesul de sublimare a trioxidului de molibden:

$$[MoO_3]_s \rightleftarrows [MoO_3]_g. \tag{3}$$

Pe baza acestor ecuații se pot defini:

a) gradul de transformare al molibdenului,

$$\eta_{Mo} = \frac{n^0_{Mo} - n_{Mo}}{n^0_{Mo}} = \frac{n^0_{O_2} - n_{O_2}}{\frac{7}{2} n^0_{Mo}} = \frac{n_{MoO_3}}{n^0_{Mo}} = \frac{n_{SO_2}}{2n^0_{Mo}}; \tag{4}$$

b) gradul de transformare al sulfului,

$$\eta_S = \frac{n^0_S - n_S}{n^0_S} = \frac{n^0_{O_2} - n_{O_2}}{\frac{7}{4} n^0_S} = \frac{n_{MoO_3}}{\frac{1}{2} n^0_S} = \frac{n_{SO_2}}{n^0_S}; \tag{5}$$

c) gradul de sublimare al molibdenului,

$$\eta_{[Mo]g} = \frac{n^{[]g}_{Mo}}{n^0_{Mo}} = \frac{m^0_{Mo} - m^{[]s}_{Mo}}{m^0_{Mo}}. \tag{6}$$

Din cauza impurităților care au drept efect formarea de compuși insolubili ai molibdenului se poate defini și un grad de extracție al molibdenului,

$$\eta_{ex} = \frac{n^0_{Mo} - n^{in}_{Mo}}{n^0_{Mo}} = \frac{n^{MoO_3}_{Mo}}{n^0_{Mo}} = \frac{n_{MoO_3}}{n^0_{Mo}}. \tag{7}$$

Ecuațiile (4)...(7) permit să se scrie ecuațiile de bilanț și de compoziție pe faze reprezentate în tabelul 1.

$m^0_{[]s}$ și $V^0_{[]g}$ sînt mărimi independente și valorile acestora se stabilesc din date cu privire la hidrodinamica și cinetica procesului. Deoarece mărimile $\bar{x}_{Mo}$, $\bar{x}_s$, $\bar{x}_{MoO_3}$ se pot determina, devin și ele mărimi independente și expresiile lor permit stabilirea ecuațiilor de calcul a gradelor de transformare reprezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

	Ecuații de bilanț	Ecuații de compoziții	Randamentul în cenușă
Pentru faza solidă	**Molibdenul nu trece în faza gazoasă**		
	$m_{[]_s} = m^0_{[]_s}[1 + 0{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - \bar{x}^0_S\eta_S]$	$\bar{x}_{Mo} = \dfrac{\bar{x}^0_{Mo}}{1 + 0{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	$\eta_c = 1 + 0{,}5\,x^0_{Mo}\eta_{Mo} - \bar{x}^0_S\eta_S$
	$m_{Mo} = m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}$	$\bar{x}_{MoO_3} = \dfrac{1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo}}{1 + 0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$m_S = m^0_{[]_S}\bar{x}^0_S[1-\eta_S]$	$\bar{x}_S = \dfrac{\bar{x}^0_S(1-\eta_S)}{1 + 0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$m_{MoO_3} = 1{,}5\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo}$		
	Molibdenul trece în faza gazoasă		
	$m_{[]_s} = m^0_{[]_s}[1+0{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - 1{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g} - \bar{x}^0_S\eta_S]$	$\bar{x}_{Mo} = \dfrac{\bar{x}^0_{Mo}(1-\eta_{[Mo]_g})}{1 + 0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - 1{,}5\,x^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	$\eta_c = 1 + 0{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - 1{,}5x^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g} - \bar{x}^0_S\eta_S$
	$m_{Mo} = m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}[1-\eta_{Mo}]$	$\bar{x}_{MoO_3} = \dfrac{0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}(\eta_{Mo} - \eta_{[Mo]_g})}{1 + 0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - 1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$m_S = m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S[1-\eta_S]$	$\bar{x}_S = \dfrac{x^0_S(1-\eta_S)}{1 + 0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{Mo} - 1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g} - \bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$m_{MoO_3} = 0{,}5\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}[\eta_{Mo} - \eta_{[Mo]_g}]$		
Pentru faza gazoasă	**Molibdenul nu trece în faza gazoasă**		
	$m_{[]_g} = m^0_{[]_g} + 0{,}25m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$	$x_{SO_2} = \dfrac{0{,}313V_M\,m^0_{[]_S}\bar{x}^0_S\eta_S}{V^0_{[]_g} - 0{,}02344\,V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$V_{[]_g} = V^0_{[]_g} - 0{,}02344\,V_M m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$	$x_{O_2} = \dfrac{0{,}21\,V^0_{[]_g} - 0{,}05474\,V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S}{V^0_{[]_g} - 0{,}02344\,V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S}$	
	$V_{O_2} = 0{,}21\,V^0_{[]_g} - 0{,}05474\,V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$		
	$V_{SO_2} = 0{,}0313\,V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$		
	Molibdenul trece în faza gazoasă		
	$m_{[]_g} = m^0_{[]_g} + m^0_{[]_s}[0{,}25\bar{x}^0_S\eta_S + 1{,}5\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]$	$x_{SO_2} = \dfrac{0{,}0313V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S}{V^0_{[]_g} - m^0_{[]_s}V_M[4{,}02344\bar{x}^0_S\eta_S - 0{,}010416\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]}$	
	$V_{[]_g} = V^0_{[]_g} - m^0_{[]_s}V_M[0{,}02344\bar{x}^0_S\eta_S - 0{,}010416\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]$	$x_{O_2} = \dfrac{0{,}21\,V^0_{[]_g} - 0{,}05474V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S}{V^0_{[]_g} - m^0_{[]_s}V_M[0{,}02344\bar{x}^0_S\eta_S - 0{,}010416\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]}$	
	$V_{O_2} = 0{,}21V_{[]_g} - 0{,}0547V_M m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$		
	$V_{SO_2} = 0{,}0313V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_S\eta_S$		
	$V_{MoO_3} = 0{,}01046V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}$	$x_{MoO_3} = \dfrac{0{,}010416V_M\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}}{V^0_{[]_g} - m^0_{[]_s}V_M[0{,}02344\,\bar{x}^0_S\eta_S - 0{,}010416\;\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]}$	

Tabelul 2

Molibdenul nu trece în faza gazoasă

$$\eta_{Mo} = \frac{\bar{x}^0_{Mo}(1 - \bar{x}_S) - \bar{x}_{Mo}(1 - \bar{x}^0_S)}{0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\,\bar{x}_{Mo}}$$

$$\eta_S = 1 - \frac{\bar{x}^0_{Mo}\,\bar{x}_S}{\bar{x}^0_S\,\bar{x}_{Mo}}$$

$$\eta_{ex} = 0{,}666\,\frac{\bar{x}_{MoO_3}}{\bar{x}_{Mo}}$$

Molibdenul nu trece în faza gazoasă

$$\eta_S = 1 - \frac{\bar{x}^0_{Mo}\,\bar{x}_S}{\bar{x}^0_S\,\bar{x}_{Mo}}\,[1 - \eta_{[Mo]_g}]$$

$$\eta_{Mo} = \frac{\bar{x}^0_{Mo}(1 - \eta_{[Mo]_g})(1 - \bar{x}_S) - \bar{x}_{Mo}[1 - \bar{x}^0_S - 1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\eta_{[Mo]_g}]}{0{,}5\,\bar{x}^0_M\,\bar{x}_{Mo}}$$

$$\eta_{[Mo]_g} = \frac{1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}[\bar{x}^0_{Mo}(1-\bar{x}_S)-\bar{x}_{Mo}(1-\bar{x}^0_S)]+0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\bar{x}^0_{MoO_3}[\bar{x}^0_{Mo}+\bar{x}_{Mo}+\bar{x}_{Mo}(2-\bar{x}^0_S)]}{1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}[\bar{x}^0_{Mo}+\bar{x}_{Mo}(1-1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo})]+0{,}5\,\bar{x}^0_{Mo}\bar{x}_{MoO_3}[\bar{x}^0_{Mo}-\bar{x}_{Mo}(1-1{,}5\,\bar{x}^0_{Mo})]}$$

$$\eta_{ex} = 0{,}666\,\frac{\bar{x}_{MoO_3}}{\bar{x}^0_{Mo}}$$ (numai pentru molibdenul din faza solidă)

$$\eta_{ex} = 0{,}666\,\eta_{ie}\,\frac{\bar{x}_{MoO_3}}{\bar{x}^0_{Mo}} + \eta_{[Mo]_g}$$

3. Analiza termodinamică a stabilității compușilor care pot apare în sistem

Corespunzător procedeului fără apariția fazei lichide sistemul în care se desfășoară procesul este constituit, în permanență, dintr-o fază solidă și o fază gazoasă. Faza solidă poate conține sulfuri, oxizi, sulfați și molibdați, iar faza gazoasă, oxigen, azot, bioxid de sulf și compuși volatili ai Pb, Zn, Mo.

3.1. Stabilitatea sulfurilor

Compoziția concentratului și datele termodinamice cu privire la fiecare din sistemele Me—S indică existența următoarelor sulfuri în sistemul inițial : MoS_2, FeS_2, FeS, CuS, CuS_2, $CuFeS_2$, ZnS, PbS, BiS_3. În procesul de prăjire oxidantă $p_{S_2} = 0$. Figurînd condițiile de desfășurare ale proce-

sului ($p_{S_2} = 0$ și $T = 773...973°K$) pe diagrama de stabilitate a sulfurilor [4] se observă că acestea nu sînt stabile în condițiile prăjirii oxidante cu exces de aer. O parte din sulfuri vor trece la oxizi, iar altă parte la sulfați, funcție de condițiile concrete de realizare a procesului.

3.2. Stabilitatea oxizilor

În sistem se pot forma următorii oxizi : MoO_3, MoO_2, MoO, Mo_2O_3, Mo_2O_5, SiO_2, CaO, Fe_2O_3, FeO, Al_2O_3, CuO, Cu_2O, PbO, Bi_2O_3. Presiunea parțială a oxigenului este funcție de coeficientul excesului de aer, α. Considerînd că acesta are valori cuprinse între 1,2 și 1,5, se obțin următoarele valori pentru p_{O_2} :

$$\alpha = 1{,}2,\ p_{O_2} = 3{,}71 \cdot 10^3\ N/m^2,$$

$$\alpha = 1{,}5,\ p_{O_2} = 7{,}3 \cdot 10^3\ N/m^2.$$

Reprezentînd pe diagrama de stabilitate a oxizilor [4] se constată că toți oxizii enumerați mai sus sînt stabili.

Corespunzător principiului transformărilor succesive ordinea de disociere a oxizilor din sistemul Mo—O este următoarea :

$$MoO_3 \rightarrow Mo_2O_5 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo_2O_3 \rightarrow MoO \rightarrow Mo.$$

Lipsa de date termodinamice nu permite calculul amănunțit al echilibrului. Datele existente arată că în intervalul 773°...973°K și la exces de aer, compusul care se formează este MoO_3 [5], [6], [9], [11], [13].

În interiorul bucăților sinterizate datorită lipsei de oxigen se formează MoO_2 ca urmare a reacției :

$$MoS_2 + 6MoO_3 \rightleftarrows 7MoO_2 + 2SO_2. \tag{8}$$

În atmosferă de oxigen și în condiții de echilibru transformarea MoO_2 la MoO_3 este completă [5], [6], [9], [11], [13]. Procesul trebuie condus astfel încît să se evite formarea MoO_2 deoarece acesta fiind o formă insolubilă, duce la scăderea gradului de extracție al molibdenului.

3.3. Stabilitatea sulfaților

Corespunzător compoziției se pot forma următorii sulfați : $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$, $CuSO_4$, $PbSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$. În condițiile amintite la stabilitatea oxizilor și anume, $T = 773°...973°K$,

$$\alpha = 1{,}2,\ P = p_{O_2} + p_{SO_2} = 1{,}48 \cdot 10^4\ N/m^2,$$

$$\alpha = 1{,}5,\ P = p_{O_2} + p_{SO_2} = 1{,}618 \cdot 10^4\ N/m^2,$$

pe diagrama de stabilitate a sulfaților [4] se observă că sulfații de Cu și Ca sînt stabili în tot domeniul de temperaturi. La temperaturi sub 833°K sînt

stabili ambii sulfați de fier, între 833° și 923°K rămîne stabil numai $Fe_2(SO_4)_3$, iar la temperaturi de peste 923°K nu mai este stabil nici acesta.

Pentru stabilitatea $Al_2(SO_4)_3$ și $PbSO_4$ s-au folosit datele termodinamice existente [7], [8], [10]. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 3. Datele arată că $PbSO_4$ este stabil în întreg domeniul de temperaturi, în timp ce $Al_2(SO_4)_3$ disociază puternic începînd cu temperatura de 773°K. $Bi_2(SO_4)_3$ se formează numai în urma interacțiunii Bi_2O_3 cu acid sulfuric concentrat. Acest sulfat este stabil la temperaturi sub 678°K; între 678° și 691°K trece în sulfat de bismutil ($(BiO)_2SO_4$) iar la temperaturi mai ridicate se descompune [11], [13].

Tabelul 3

Compusul	$\Delta_R G_T^0 = f(T)$ kj/kmol	$\Delta_R G_T^0$ kj/kmol		
		800°K	900°K	1 000°K
$Al_2(SO_4)_3$	$\Delta_R G_T^0 = 453\,000 - 614\,T$	−37 900	−99 400	−160 800
$PbSO_4$	$\Delta_R G_T^0 = 302\,000 - 189\,T$	150 400	131 700	112 500

În aceste condiții, pentru gradul teoretic de desulfurare definit prin relația:

$$\eta_S^e = \frac{n_S^0 - n_S^s}{n_S^0}, \tag{9}$$

unde:

$$n_S^0 = \frac{\bar{x}_S^0}{M_S},$$

$$n_S^s = \frac{\bar{x}_{FeO}^0}{M_{FeO}} + \frac{\bar{x}_{CaO}^0}{M_{CaO}} + \frac{\bar{x}_{Cu}^0}{M_{Cu}} + \frac{\bar{x}_{Pb}^0}{M_{Pb}} + 3\frac{\bar{x}_{Fe_2O_3}^0}{M_{Fe_2O_3}}, \quad \text{pentru} \quad T < 833°K,$$

$$n_S^s = \frac{\bar{x}_{CaO}^0}{M_{CaO}} + \frac{\bar{x}_{Cu}^0}{M_{Cu}} + \frac{\bar{x}_{Pb}^0}{M_{Pb}} + 3\frac{\bar{x}_{Fe_2O_3}^0}{M_{Fe_2O_3}}, \quad \text{pentru} \quad 833° < T < 923°K,$$

$$n_S^s = \frac{\bar{x}_{CaO}^0}{M_{CaO}} + \frac{\bar{x}_{Cu}^0}{M_{Cu}} + \frac{\bar{x}_{Pb}^0}{M_{Pb}}, \quad \text{pentru} \quad 923° < T < 973°K,$$

se obțin valorile redate în tabelul 4.

În realitate, o parte din sulfați pot trece în molibdați ceea ce mărește gradul de desulfurare.

Tabelul 4

n_S^0 kmoli	Temperatura °K	n_S^s kmoli	η_S^e
0,00938	$T < 833$	0,000672	0,92835
	$833 < T < 923$	0,00066574	0,929
	$923 < T < 973$	0,00055274	0,941

3.4. Stabilitatea molibdaților

Oxizii, sulfații și carbonații pot reacționa cu MoO_3, cu formare de molibdați. Odată cu creșterea temperaturii peste 873°K, viteza acestor reacții crește datorită trecerii MoO_3 în faza gazoasă, ceea ce creează posibilitatea desfășurării reacțiilor cu participarea fazei gazoase [3], [5], [6], [9], [11].

Lipsa de date termodinamice nu permite cercetarea amănunțită a stabilității molibdaților. Datele experimentale existente în literatură arată că singurele pierderi la extracție se vor datora formării molibdaților de Ca, Pb și Fe^{2+} [3], [5], [6], [9], [11], [13], [14]. Gradul teoretic de extracție al molibdenului, definit ca :

$$\eta_{ex}^e = \frac{n_{Mo}^0 - n_{Mo}^{in}}{n_{Mo}^0}, \tag{10}$$

unde :

$$n_{Mo}^0 = \frac{\bar{x}_{Mo}^0}{M_{Mo}}, \qquad n_{Mo}^{in} = \frac{\bar{x}_{CaO}^0}{M_{CaO}} + \frac{\bar{x}_{Pb}^0}{M_{Pb}} + \frac{\bar{x}_{FeO}^0}{M_{FeO}},$$

pentru concentratul supus cercetării atinge valoarea de 0,853.

În realitate, gradul de extracție poate să fie mai mare deoarece alături de molibdații de Ca, Pb și Fe sînt stabili și sulfații acestor elemente. Pe de altă parte, valoarea poate să fie mai mică deoarece alături de MoO_3 se formează și MoO_2.

4. Determinări experimentale a stabilității compușilor care pot apare în sistem

Determinările experimentale au fost efectuate pe instalația redată în fig. 1. Pentru a se asigura atingerea echilibrului, durata de lucru a fost de peste 5 ore.

După prăjire s-au determinat în cenușă mărimile $\bar{x}_S$, $\bar{x}_{Mo}$, $\bar{x}_{MoO_3}$; mărimea $\bar{x}_{MoO_3}$ s-a determinat prin extracție cu soluție 8...10% amoniac în exces, după care soluția a fost adusă la pH = 2...3, cu HCl concentrat și apoi concentrată la 353°... 363°K. Acidul molibdenic separat a fost transformat în MoO_3 prin calcinare [11], [13].

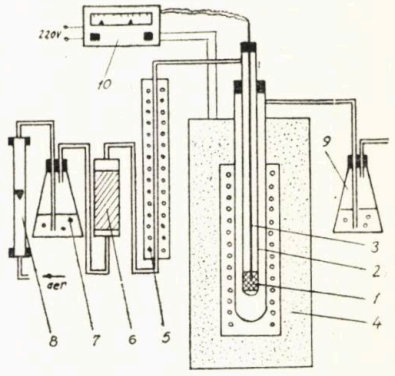


Fig. 1. — Instalația experimentală: *1* — proba de concentrat, *2* — reactor, *3* — termocuplu, *4* — sistem de încălzire, *5* — preîncălzitor, *6* — vas uscare aer, *7* — vas purificare aer, *8* — rotametru, *9* — vas absorbție, *10* — regulator.

Rezultatele determinărilor experimentale și interpretarea acestora se pot urmări în tabelul 5. Se constată că gradul de extracție determinat experimental are valori apropiate de cel stabilit prin analiza teoretică termodinamică.

Tabelul 5

T °K	$\bar{x}^0_{Mo}$	$\bar{x}^0_S$	$\bar{x}_{Mo}$	$\bar{x}_{MoO_3}$	$\bar{x}_S$	$\bar{x}^{MoO_3}_{Mo}$	$\eta_{[Mo]_g}$	η_{ex}	η_S	η_{Mo}
773	0,3266	0,301	0,334	0,407	0,032	0,271	0,2245	0,811	0,992	0,897
			0,337	0,435	0,033	0,290	0,2255	0,861	0,990	0,840
813			0,314	0,407	0,035	0,271	0,2460	0,861	0,990	1,080
			0,301	0,419	0,042	0,279	0,2570	0,921	0,989	1,235
			0,340	0,411	0,036	0,274	0,2550	0,805	0,990	0,714
873			0,316	0,420	0,030	0,280	0,2495	0,886	0,990	0,884
			0,319	0,406	0,022	0,270	0,2480	0,847	0,992	1,085
			0,321	0,405	0,032	0,270	0,2395	0,840	0,991	0,015
923			0,303	0,389	0,030	0,259	0,2600	0,855	0,991	1,123
973			0,316	0,420	0,030	0,280	0,2490	0,886	0,992	0,885

5. Concluzii

S-au stabilit, pentru prima dată, ecuațiile de bilanț ale componentelor și fazelor în procesul prăjirii oxidante, fără apariția fazei lichide, a concentratelor de molibdenit. Erorile de calcul introduse de ecuațiile utilizate

nu depăşesc 2%, cu toată compoziţia extrem de complexă a acestor minereuri.

Cercetarea termodinamică a procesului de prăjire arată că în intervalul de temperatură 773°...973°K transformarea sulfurilor este completă în oxizi sau sulfaţi stabili.

Datele cu privire la echilibrul reacţiilor de formare a molibdaţilor, existente în literatură, sînt cu totul insuficiente pentru cercetarea termodinamică. Din această cauză cercetarea teoretică a fost completată şi cu cercetarea termodinamică experimentală.

Cercetarea experimentală arată că întreaga cantitate de calciu, indiferent de faptul că se găseşte sub formă de oxizi sau de sulfaţi, compuşii de plumb ca şi o parte din fier trec în molibdaţi. Pe această bază s-a calculat gradul teoretic de extracţie, a cărei valoare este de 0,853.

Notaţii

$m^0_{[]_i}$ — masa iniţială a fazei i,
A''_i — inerte,
$m_{[]_i}$ — masa la un moment dat a fazei i,
V_M — volumul molar,
$\bar{x}^0_{A_i}$ — fracţia de masă a componentului A_i din faza solidă iniţială,
$\bar{x}_{A_i}$ — fracţia de masă a componentului A_i din faza solidă la timpul τ,
x_{A_i} — fracţia molară a componentului A_i din faza gazoasă,
$n^0_{A_i}$ — numărul iniţial de moli ai componentului A_i,
n_{A_i} — numărul de moli ai componentului A_i la timpul τ,
$V^0_{[]_g}$ — volumul iniţial al fazei gazoase,
η_{A_i} — gradul de transformare al componentului A_i,
M_{A_i} — masa molară a componentului A_i.

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologia substanţelor anorganice

Primită la 8 iulie 1971

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C. ş. a., *Inginerie chimică.* Partea I-a, *Ingineria proceselor chimice.* C.D.I.C.P., Buc., 1970.
2. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice.* E.D.P., Buc., 1972.
3. Зеликман А. Н., ЖНХ, 1, *12*, 2778 (1956).
4. Абетисян Х. К., *Металлургия черновой меди.* М., 1954.
5. * * * *Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия.* Изд. Наука, М., 1969.
6. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., *Молибден и вольфрам.* Изд. Наука, М., 1968.
7. * * * *Справочник химика.* Т. I, Изд. Химия, М., 1962.

8. * * * *Manualul inginerului chimist.* Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1952.
9. Schreiter W., *Metale rare* (trad. din l. germ.). Ed. Tehn., Buc., 1966.
10. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik-Technik.* 8 Aufl., Bd. II, Springer Verlag, Berlin.
11. Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale.* T. XIV, Masson, Paris, 1959.
12. Servriukov N. N. ş.a., *Metalurgie generală* (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1957.
13. Ripan R. ş.a., *Chimia metalelor.* Vol. I , E.D.P., Buc., 1969.
14. Кононюк И. Ф. и. др., Неорг. материлы, **5**, *8*, 1422 (1969)

DIE STOECHIOMETRIE UND TERMODYNAMISCHE ANALYSE DES OXYDIRENDENRÖSTUNGSVERFAHRENS DER MOLYBDENITKONZENTRATEN

(Zusammenfassung)

Es wird bestimmt die Bilanzgleichungen der Komponenten und Phasen für den Röstungprozess der Molybdenitkonzentraten. Das teoretische Studium wird der Termodynamik des Prozesses auch mit einem experimentellen termodynamischen Studium ergänzt.

Die Ergebnisse führen zur Hypothese, dass die von uns verwendenten Molybdenitarten einem Extraktionsgrad von 0,85 haben.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 541.133; 620.193.4

POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE A REZISTENȚEI DE POLARIZARE LA EVALUAREA VITEZELOR DE COROZIUNE

DE

ȘT. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și I. BALASANIAN

1. Introducere

Pentru determinarea vitezei de coroziune a metalelor care se distrug în contact cu soluțiile agresive de electroliți există mai multe metode, cum ar fi cele bazate pe variațiile de greutate ale probei metalice, pe analiza chimică a soluției agresive sau metode electrochimice. Acestea din urmă folosesc, în mod obișnuit și în acest scop, curbele de polarizare, care reprezintă variația potențialului electrodului metalic în contact cu soluția agresivă, funcție de valoarea densității curentului de polarizare, adică $e = f(i)$.

În cadrul metodelor electrochimice pentru determinarea instantanee a vitezei de coroziune face parte și metoda bazată pe măsurarea rezistenței de polarizare. Această metodă este apreciată de unii autori [1] ca având reale perspective. Ea ar permite determinarea influenței unor factori ca temperatura sau concentrația soluției în agent agresiv asupra vitezei de coroziune, aprecierea proprietăților straturilor protectoare etc. De asemenea, deoarece metoda se pretează a fi automatizată, ar permite determinarea continuă a rezistenței de polarizare, respectiv a vitezei de coroziune în timp.

2. Considerații teoretice

Un sistem de coroziune electrochimică (metal/soluție agresivă) poate fi caracterizat grafic prin diagrama de coroziune cu ajutorul curbelor de polarizare. Aceste curbe, a căror formă generală este redată în fig. 1, reprezintă în esență suma a două reacții de electrod : o reacție anodică, de ionizare a metalului și o reacție catodică, de reducere a oxidantului care participă la procesul de coroziune respectiv. La valoarea potențialului de coroziune sau staționar e_s (fig. 1), viteza procesului anodic i_A, care reprezintă viteza de coroziune propriu-zisă, este egală cu viteza procesului catodic i_K (a reacției de depolarizare), adică $i_A = i_K$. Cele două procese de electrod au viteze egale și de semn contrar iar curentul în circuitul exterior este nul.

Determinarea vitezei de coroziune prin măsurarea rezistenței de polarizare se bazează pe faptul că variația potențialului electrodului funcție de valoarea densității curentului de polarizare este liniară în apropierea potențialului staționar. Această dependență este exprimată prin relația :

$$R_p = \left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}i}\right)_{e_s,\ i\to 0} . \tag{1}$$

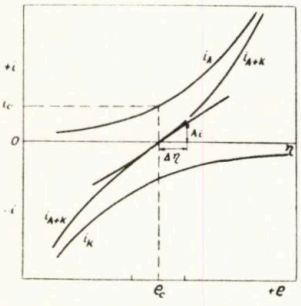


Fig. 1. — Forma generală a curbelor de polarizare.

Pentru înțelegerea acestei metode, care reprezintă un mod eficient de valorificare a curbelor de polarizare, se consideră un proces de coroziune, spre exemplu coroziunea fierului în acid sulfuric, proces controlat de transferul de sarcini (schimbul de electroni) la limita fazelor.

Procesul de coroziune poate fi redat prin reacția globală :

$$\mathrm{Fe} + 2\mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}_2 ,$$

iar ecuația cinetică corespunzătoare este de forma :

$$i_T = i_c\left[\exp\left(\frac{\beta z F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha z' F\eta}{RT}\right)\right], \tag{2}$$

în care : i_T — densitatea de curent totală, [A cm^{-2}], i_c — densitatea curentului de coroziune, [A cm^{-2}], α, β — factori de transfer (pentru hidrogenul care se degajă și metalul (fierul) care se dizolvă), η — valoarea polarizării, [V], z, z' — numărul de electroni care participă la reacțiile de electrod.

Pentru valori suficient de mici ale polarizării ($\eta \rightarrow 0$) relația (2) se poate scrie folosind aproximările :

$$\mathrm{e}^x = (1 + x)_{x\to 0} \quad \text{și} \quad \mathrm{e}^{-x} = (1 - x)_{x\to 0} .$$

încît

$$i_T = i_c\left(\frac{\beta z F}{RT} + \frac{\alpha z' F}{RT}\right)\eta. \tag{3}$$

În relația (3) cei doi membri $\beta zF/RT$ și $\alpha z'F/RT$ se pot calcula ca pante ($\mathrm{d}\ln i_A/\mathrm{d}\eta$ respectiv $\mathrm{d}\ln i_K/\mathrm{d}\eta$), ale dreptelor Tafel și se notează cu b_A respectiv cu a_K.

În aceste condiții ecuația (3) capătă forma:

$$i_T = i_c (b_A + a_K)\,\eta. \tag{4}$$

Ținînd cont de relația (1) se obține în final:

$$i_c = 0{,}434\,\frac{1}{R_p}\cdot\frac{b_A a_K}{b_A + a_K}. \tag{5}$$

Ecuația (5) permite calcularea vitezei de coroziune dacă se cunosc constantele a și b precum și valoarea rezistenței de polarizare R_p.

Avantajul metodei constă în faptul că se măsoară numai panta $\Delta i_T/\Delta\eta$, din care motiv electrodul, în timpul măsurătorii, este puțin polarizat. Constantele a și b se pot obține atît din curba totală de polarizare cît și din considerente teoretice. Astfel, pentru metalele care prin dizolvare formează ioni bivalenți, $b = 0{,}06$ V iar pentru reacția de reducere a ionilor de hidrogen pe metalele obișnuite, $a = 0{,}12$ V [2].

Pentru cazul proceselor de coroziune controlate de transferul de masă (de exemplu coroziunea cu reducerea oxigenului) apare un curent limită de difuzie, care în diagrama de coroziune $i - \eta$ corespunde unei drepte paralele cu abscisa. În acest caz $a_K = \infty$ și ecuația (5) devine:

$$i_c = \frac{1}{R_p}\cdot\frac{\mathrm{d}i_T}{\mathrm{d}\eta}. \tag{6}$$

Determinările vitezei de coroziune din măsurătorile rezistenței de polarizare sînt influențate de valoarea curentului de schimb i_0, respectiv de natura metalului și a mediului agresiv [3]. Această influență se manifestă la viteze mici de coroziune atît pentru cazul cînd $i_c > i_0$ cît și atunci cînd $i_0 > i_c$, adică în cazul cînd sistemul se găsește mai aproape de starea de echilibru. În astfel de cazuri vitezele de coroziune calculate din valoarea rezistenței de polarizare R_p sînt mai mari decît în realitate. De asemenea, prezența produșilor de coroziune (în soluție sau în formă solidă) care vin în contact cu metalul pot influența exactitatea rezultatelor.

3. Determinări experimentale. Verificarea metodei

Pentru a determina rezistența de polarizare din curbele de polarizare se pot utiliza dispozitive galvanostatice sau potențiostatice. De asemenea, folosirea curentului alternativ de joasă frecvență (sub 10 Hz) în condiții galvanostatice permite măsurarea continuă a rezistenței de polarizare [4]. În literatura de specialitate sînt menționate unele dispozitive electronice, cum ar fi polarotronul [5], [6], capabile să măsoare direct valoarea rezisten-

ței R_p iar în cazul unei anumite soluții agresive și în condiții date, direct viteza de coroziune. În acest mod apare posibilitatea reală de utilizare a metodei direct în instalațiile industriale, pentru aprecierea continuă a gradului de coroziune a acestora.

În laborator verificarea metodei s-a efectuat prin trasarea curbelor de polarizare după o tehnică intensiostatică cvasistaționară, utilizînd schema din fig. 2.

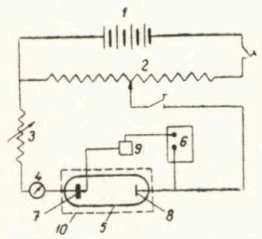


Fig. 2. — Schema circuitului electric pentru trasarea curbelor de polarizare: *1* — sursă de curent continuu (6 V), *2* — rezistență potențiometrică, *3* — rezistență variabilă, *4* — miliampermetru, *5* — celulă electrochimică, *6* — voltmetru electronic, *7* — electrodul de lucru, *8* — electrodul ajutător, *9* — electrodul de calomel saturat, *10* — termostat.

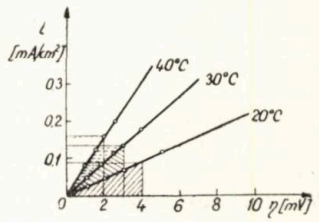


Fig. 3. — Curbele de polarizare în apropierea potențialului staționar.

Probele metalice au fost confecționate din oțel obișnuit cu suprafața activă egală cu 4 cm². Înainte de experiențe ele au fost degresate și decapate, conform normelor. Drept soluție agresivă s-a utilizat acidul sulfuric p. a. cu pH $\approx$ 2. Temperaturile de lucru au fost de 20°, 30° și 40°C, fiind menținute la aceste valori cu ajutorul termostatului. Experiențele au decurs sub agitare magnetică moderată.

Diagramele de coroziune obținute și trasate numai în apropierea potențialului staționar sînt reprezentate în fig. 3. Din dreptele obținute s-a calculat valoarea rezistenței de polarizare R_p, care introdusă în relația (5) împreună cu valorile celor două constante a și b (respectiv 0,12 și 0,06 V), a permis calcularea vitezei de coroziune. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1. (Valorile menționate sînt multiplicate cu un factor de transformare de la logaritmul natural la cel zecimal, egal cu 0,434).

Viteza de coroziune, exprimată în unități electrice, a fost transformată în indice gravimetric negativ, folosind relația :

$$i = 2{,}68.10^{-3} K_g^- \frac{z}{A}, \quad [\mathrm{A/cm^2}]. \tag{7}$$

Rezultatele obținute, exprimate în g/m² oră, sînt trecute de asemenea în tabelul 1.

Pentru verificarea rezultatelor s-au determinat vitezele de coroziune folosind metoda gravimetrică. Astfel, probe din același material, de aceeași suprafață și pregătite în mod identic, au fost introduse în volume egale de H_2SO_4 cu pH=2, la temperaturile de 20°, 30° și 40°C și menținute timp de o oră în soluție.

Din pierderile de greutate s-au calculat, cu ajutorul relației (8), viteza de coroziune :

$$K_g^- = \frac{\Delta P}{\tau S}, \quad [g/m^2 \text{ oră}]. \tag{9}$$

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

t °C	R_p	i_c(din R_p)	K_g^- calc.	K_g^- exp.
20	44	0,38	3,95	3,21
30	18	0,94	9,77	8,82
40	12,5	1,36	14,14	13,24

4. Concluzii

Se prezintă o metodă electrochimică de apreciere a gradului de coroziune a metalelor în soluții agresive, care se bazează pe valorificarea curbelor de polarizare în apropierea potențialului staționar. Din datele experimentale obținute cu probe metalice din fier, imersate în acid sulfuric, rezultă unele avantaje cum ar fi: un timp scurt pentru determinarea rezistenței de polarizare, polarizarea minimă a electrodului de lucru și în special posibilitatea de automatizare și adaptare directă la instalațiile industriale metalice supuse coroziunii.

Valorificarea datelor obținute prin metoda gravimetrică arată o concordanță satisfăcătoare, acceptabilă, în special pentru determinări industriale.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

Primită la 9 septembrie 1971

BIBLIOGRAFIE

1. Heitz E., Werkstoffe u. Korrosion, *9*, 773–781 (1968).
2. Prazak M., Werkstoffe u. Korrosion, *10*, 845–848 (1968).
3. Prazak M., Barton K., Corr. Sci., 7, 159 (1967).
4. Kaesche H., *Die Korrosion der Metalle*. Springer-Verlag, Berlin, 1966, 129–131.
5. Machacek M., Strojirenstvi, 4, 234–237 (1970).
6. Karnikova E., Chemicky Prumysl, 2, *1*, 26–30 (1970).

MÖGLICHKEITEN ZUR AUSNÜTZUNG DES POLARISATIONSWIDERSTANDES FÜR DIE BESTIMMUNG DER KORROSIONSGESCHWINDIGKEITEN

(Zussammenfassung)

Es wird eine elektrochemische Methode zur Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeiten der Mettallen in flüssigen Medien beschrieben. Die Methode beruht auf der Auswertung der Stromdichte – Potential-Kurve beim Ruhepotential. Ein Vorteil dieser Bestimmungsmethode liegt darin, dass man in allgemeinen nur die Steigung $\Delta i_T/\Delta\eta$ misst, die Elektrode also durch den Messvorgang nur wenig belastet. Vom Standpunkt der Messtechnik ist die Messung des Polarisationswiderstandes wesentlich einfacher. Diese Messung wie auch deren Auswertung lassen sich leichter automatisieren. Die experimentellen Ergebnisse (Fe/H_2SO_4) werden durch die gravimetrischen Methode verglichen und überpruft Ihre Übereinstimmung ist befriedigend.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 66.095.3; 661.25

CONTRIBUȚII LA CERCETAREA PROCESULUI DE CONDENSARE A ACIDULUI SULFURIC

DE

AL. STANCU și C. CALISTRU

1. Separarea trioxidului de sulf din gazele catalizate se efectuează, în aproape toate liniile tehnologice pentru obținerea acidului sulfuric, cu ajutorul metodei de contact, prin intermediul procesului de absorbție. Separarea este însă posibilă și pe baza procesului de condensare. Această metodă este luată însă în considerație, în vederea introducerii la scară industrială, abia în ultima vreme. Astfel, folosirea procesului de separare a trioxidului de sulf prin condensarea acidului sulfuric format în fază gazoasă este indicată în lucrările lui R. L. H u m m e l [1], [2] și în procedeul sovietic „CO“ (Сухая очистка); acest procedeu este deja introdus pe scară industrială [3].

Înlocuirea procesului de absorbție a trioxidului de sulf prin cel de condensare poate duce la conceperea de linii tehnologice noi, mai eficiente. Introducerea procesului de condensare la scară industrială impune adîncirea cercetărilor, în special a celor de inginerie chimică, în vederea cunoașterii și descrierii matematice a acestui proces. În literatură există încă puține lucrări consacrate acestui domeniu [4]...[6].

În această lucrare se prezintă cîteva din rezultatele obținute de autori în cercetarea de ansamblu a echilibrului procesului de condensare a trioxidului de sulf.

2. Pentru reprezentarea procesului de condensare se folosește, în cele ce urmează, noțiunea de ecuație caracteristică și simbolurile corespunzătoare sistematizării proceselor chimice industriale [7]. Astfel, procesul de condensare a trioxidului de sulf la soluția apoasă de acid sulfuric se reprezintă prin ecuația caracteristică :

$$(1) \qquad [SO_3 + A'']_g + [H_2O]_g \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_l + [SO_3 + H_2O + A'']_g .$$

Procesele elementare de transformare de masă implicate în această ecuație sînt :

a) reacția chimică

$$(2) \qquad SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4;$$

b) formarea și creșterea germenilor fazei lichide corespunzătoare.

De aceea, echilibrul procesului înseamnă, dacă nu se ia în considerație mărimea germenilor, echilibrul reacției (2) și echilibrul lichid — vapori în sistemul binar $H_2O - H_2SO_4$.

Procesul de condensare a trioxidului de sulf la oleum se poate reprezenta și prin ecuația caracteristică

$$(3) \quad [SO_3 + A'']_g + [H_2O]_g \rightarrow [H_2SO_4 + SO_3]_l + [SO_3 + H_2O + A'']_g,$$

care implică aceleași procese elementare de transformare. De această dată echilibrul procesului înseamnă echilibrul reacției din ecuația (2) și echilibrul lichid — vapori în sistemul $H_2SO_4 - SO_3$.

3. Există posibilitatea ca procesul de condensare să se desfășoare nu într-o singură etapă, ci în două etape ; în prima etapă răcirea se va efectua pînă la o temperatură mai mare decît aceea a punctului de rouă și în cea de a doua se va efectua condensarea propriu-zisă. Pentru a găsi calea de desfășurare reală a procesului industrial este necesar ca, în primul rînd, să se cerceteze echilibrul reacției chimice (2).

Calculul constantei de echilibru, pe baza relațiilor termodinamice generale, nu este încă posibil, deoarece nu se dispune de căldura specifică a acidului sulfuric în fază gazoasă. Singurele date experimentale, existente în literatură, referitoare la echilibrul reacției chimice (2), sînt cele ale lui Bodenstein și Katayama [8], reprezentate grafic în fig. 1. Autorii menționați au calculat, pe baza datelor experimentale, constanta de echilibru a reacției de descompunere termică a acidului sulfuric. În fig. 1 rezultatele calculelor au fost grupate după concentrația acidului sulfuric luat în experimentare: curba *I*—acid de 94,5%; curba *II*—acid de 85,15% ; curba *III*—acid de 100,5%. În baza relației lui Brill [9], se deduce ecuația de dependență a constantei de echilibru de temperatură, sub forma :

$$(4) \quad \log K_c = -\frac{22\,850}{4{,}575\,T} + 0{,}75 \log T - 0{,}00057\,T + 4{,}086$$

sau :

$$(5) \quad \log K_p = -\frac{22\,850}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00057\,T + 3.$$

Este de menționat faptul că termenul $0{,}00057\,T$ a fost adăugat pentru a corela valoarea efectului termic al reacției, calculat pe baza teoremei căldurii a lui Nernst, cu valoarea dedusă pe baza datelor experimentale din numai trei din setul de șapte încercări, (fig. 1 — curba *III*).

Deoarece experiențele au fost efectuate cu aceeași aparatură și în același domeniu de temperaturi, s-a considerat că o relație de dependență a constantei de echilibru de temperatură, dedusă în baza rezultatelor obținute în toate experiențele, este mai apropiată de realitate. În vederea deducerii

unei astfel de relații s-au reprezentat grafic, în fig. 2, valorile log K_p funcție de temperatură, calculate cu ajutorul rezultatelor experiențelor lui Bodenstein și Katayama.

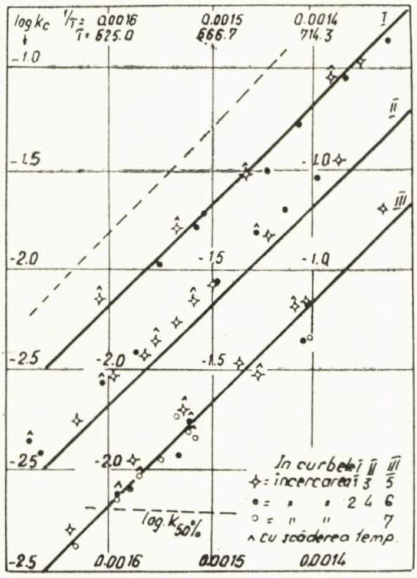


Fig. 1. — Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale ale lui Bodenstein și Katayama.

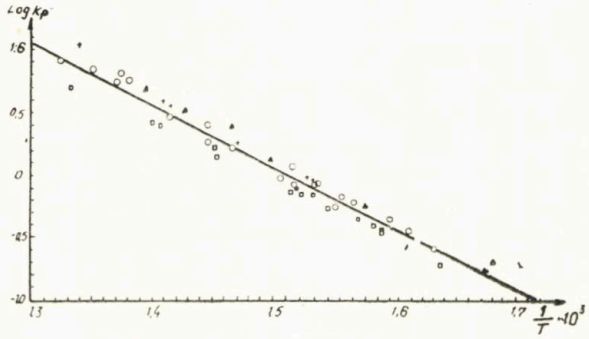


Fig. 2. — Reprezentarea grafică a valorilor log K_p, funcție de temperatură, pentru datele experimentale obținute de Bodenstein și Katayama.

Pentru a trasa dreapta $\log K_p = -A/T + B$, cea mai probabilă, constantele A și B au fost calculate prin metoda celor mai mici pătrate. Relația dedusă are forma :

$$\log K_p = -\frac{4\,897{,}2}{T} + 7{,}4104. \tag{6}$$

În tabelul 1 sînt date, comparativ, valorile constantei de echilibru, calculate cu relaţiile (5) şi (6). Se observă că valorile constantei de echilibru diferă apreciabil pentru temperaturi mai mici decît 350°C şi mai mari ca 500°C. Această discordanţă era de aşteptat, deoarece datele experimentale ale lui Bodenstein şi Katayama sînt cel mai mult afectate de erori la aceste temperaturi : sub 350°C măsurătorile erau dificil de efectuat pentru că nu exista certitudinea că întreaga cantitate de acid, luată în lucru, a fost vaporizată, iar peste 500°C începea disocierea trioxidului de sulf, a cărei influenţă era, de asemenea, greu de apreciat.

Tabelul 1

Valoarea constantei de echilibru

Temperatura °C	Valoarea constantei de echilibru K_p	
	calculată cu relaţia (6)	calculată cu relaţia (5)
350	2,820	3,093
400	0,735	0,731
450	0,231	0,211
500	0,084	0,0716

Faptul că s-a dedus relaţia $\log K_p - T$, pe baza tuturor măsurătorilor experimentale, permite să se emită ipoteza că extrapolările acesteia în domeniul temperaturilor mai mici decît 350°C vor fi afectate de erori mai reduse. Totodată relaţia (6) este mai simplă, mai expeditivă pentru calcule.

În tabelul 2 sînt date mărimile standard de formare ale acidului sulfuric în fază gazoasă, calculate pe baza relaţiei (6), în comparaţie cu cele date în lucrări recente [10]. Acestea din urmă au fost însă calculate pe baza unor date experimentale [11], controversate [12].

Tabelul 2

Mărimi standard de formare ale H_2SO_4

Mărimea standard	Calculate pe baza relaţiei (6)	După [10]
ΔH^0_{298}	$-1{,}74.10^5$ cal mol^{-1}	$-1{,}741.10^5$ cal mol^{-1}
S^0_{298}	75,0 cal mol^{-1} grad^{-1}	65,83 cal mol^{-1} grad^{-1}
ΔH^0_{vap}	$1{,}965.10^4$ cal mol^{-1}.	$1{,}682.10^4$ cal mol^{-1}

4. În continuare, cu relația (6) s-a calculat gradul teoretic de transformare în reacția de formare a acidului sulfuric în fază gazoasă. pe baza relațiilor stoechiometrice valabile în faza $[SO_3 + H_2O + A'']_g$, relația funcțională $\eta = f(K_p)$, are forma :

$$(7) \qquad \eta^2_{SO_3} X^0_{SO_3}(K_p + 1) - \eta_{SO_3}[K_p P(X^0_{SO_3} + X^0_{H_2O}) + 1] + X^0_{H_2O} K_p P = 0.$$

Tabelul 3

Valorile gradului teoretic de transformare, pentru diferite compoziții inițiale ale masei de reacție la presiune atmosferică

Nr. crt.	Temperatura t °C	η					
		$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 1$	$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 1{,}25$	$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 1{,}50$	$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 1{,}75$	$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 2{,}0$	$\frac{x^0_{H_2O}}{x^0_{SO_3}} = 2{,}5$
1	100	0,995	0,999	0,9999	$0{,}9999 \approx 1$	$0{,}9999 \approx 1$	0,9998
2	120	0,992	0,999	0,9997	$0{,}9998 \approx 1$	$0{,}9998 \approx 1$	0,9999
3	140	0,978	0,998	0,99902	0,9993	0,9995	0,9995
4	160	0,960	0,993	0,9963	0,9977	0,9983	0,9988
5	180	0,929	0,981	0,9903	0,993	0,9947	0,996
6	200	0,883	0,951	0,972	0,981	0,985	0,990
7	220	0,817	0,897	0,932	0,952	0,962	0,974
8	240	0,731	0,815	0,866	0,897	0,917	0,941
9	260	0,623	0,706	0,764	0,811	0,838	0,878
10	280	0,502	0,578	0,639	0,686	0,724	0,786
11	300	0,381	0,443	0,5004	0,545	0,585	0,649
12	320	0,268	0,315	0,365	0,405	0,442	0,506
13	340	0,181	0,219	0,252	0,284	0,313	0,367
14	400	0,047	0,058	0,068	0,0795	0,090	0,115
15	450	0,01359	0,0195	0,024	0,022	0,0308	0,038
16	500	0,00583	0,007	0,0178	0,0101	0,024	0,017

În tabelul 3 sînt redate valorile gradului teoretic de transformare, calculate pentru temperaturi și compoziții inițiale variabile și la presiunea atmosferică, iar în fig. 3 sînt reprezentate grafic aceste calcule. Din această figură se observă că formarea acidului sulfuric în fază gazoasă începe să devină sensibilă de la temperatura de 450°C, apoi gradul teoretic de transformare crește brusc cu temperatura; valoarea maximă a gradului teoretic de transformare este atinsă în domeniul temperaturilor mai mari sau mai mici, funcție de raportul concentrațiilor inițiale ale reactanților. Astfel, pentru compoziția inițială corespunzătoare acidului monohidrat, gradul teoretic de transformare ajunge practic la valoarea 1, la $t = 100$°C; prezența în exces a vaporilor de apă deplasează punctul $\eta \approx 1$ în domeniul temperaturilor mai ridicate. Această observație poate constitui un punct de plecare în stabilirea condițiilor de desfășurare a procesului de condensare. Anume, într-o primă etapă, masa de reacție va fi răcită pînă la o temperatură mai mare decît aceea a punctului de rouă ; într-o a doua etapă, răcirea poate fi efectuată lent, favorizînd condensarea pe suprafață a acidului format.

În fig. 4 s-au reprezentat, la scară mărită, datele din tabelul 3, pentru valori ale gradului de transformare cuprinse între 0,9 și 1. Această reprezentare dă posibilitatea să se precizeze regimul de temperatură de la care se

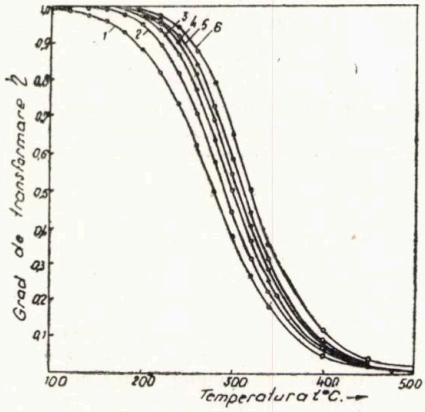


Fig. 3. — Dependența de temperatură a gradului teoretic de transformare : *1* — $a = 1{,}0$; *2* — $a = 1{,}25$; *3* — $a = 1{,}5$; *4* — $a = 1{,}75$; *5* — $a = 2{,}0$; *6* — $a = 2{,}5$.

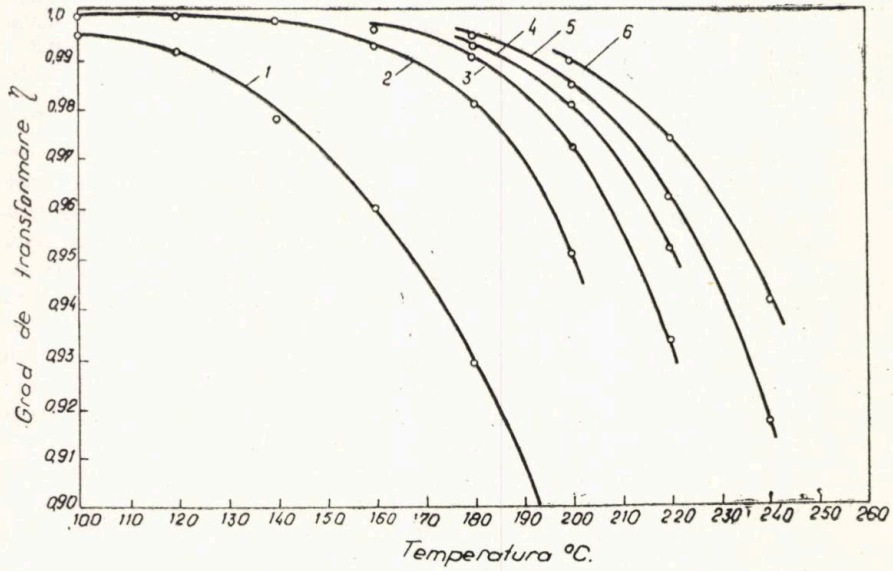


Fig. 4. — Dependența de temperatură a maximului gradului teoretic de transformare pentru diferite compoziții inițiale ale masei de reacție.

poate efectua răcirea lentă a masei de reacție, în vederea condensării acidului format. Se observă că, pentru acidul sulfuric monohidrat, această temperatură este cuprinsă între 160° și 120°C ; pentru obținerea de oleum este de așteptat ca această temperatură să fie mai mică.

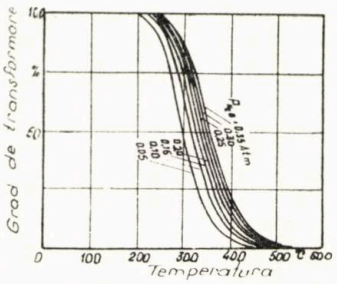


Fig. 5. — Dependența de temperatură a gradului teoretic de transformare, după Gumz [13].

În fig. 5 sînt redate datele obținute de G u m z [13], care a cercetat posibilitatea formării acidului sulfuric gazos din sulful prezent în combustibili. Sub aspect calitativ, rezultatele sale sînt asemănătoare cu cele obținute de noi.

Concluzii

1. Pornind de la măsurătorile experimentale directe, întreprinse de B o d e n s t e i n și K a t a y a m a, s-a dedus o relație mai simplă pentru calculul constantei de echilibru a reacției de formare a acidului sulfuric în fază gazoasă.

2. S-au calculat, cu relația obținută, mărimile standard de formare ale acidului sulfuric în fază gazoasă, mărimi de care nu se dispune în tabelele termodinamice.

3. S-a dedus, în baza relațiilor stoechiometrice, ecuația de calcul a gradului teoretic de transformare, cu care s-au efectuat calcule pentru diferite compoziții inițiale ale masei de reacție, la temperaturi cuprinse între 100° și 500°C. Rezultatele obținute pot constitui un punct de plecare în calculul procesului de condensare a acidului sulfuric.

Notații

a — raportul concentrațiilor inițiale ale reactanților,
A'' — componente inerte în masa de reacție,
P — presiunea totală în masa de reacție, [atm],
$X^0_{SO_3}$ — concentrația inițială a trioxidului de sulf, [fracții molare],
$X^0_{HO_2}$ — concentrația inițială a vaporilor de apă, [fracții molare],

$[...]_p$ — fază gazoasă,
$[...]_l$ — fază lichidă,
η — grad teroretic de transformare.

Primită la 10 noiembrie 1971

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică generală

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Sulphur, *61*, 29 (1965).
2. * * * Canad. Chem. Process., **49**, *12*, 61 (1965).
3. Амелин А. Г., Хим. пром., **12**, 912 (1969).
4. Ross K., J. Inst. Fuel, **38**, *293*, 273 (1965).
5. Амелин А. Г., *Теоретические основы образования тумана при конденсации пара*. Изд. Химия, М., 1966.
6. Амелин А. Г., Колл. Ж., **25**, *3* (1963).
7. Calistru C., Leonte C., C. r. du XXXVI-ème Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, 1966.
8. Bodenstein M., Katayama M., Ztschr. für phys. Chemie, **69**, 26 (1909).
9. * * * Ztschr. für phys. Chemie **57**, 721 (1907).
10. Бурак К. А. ЖПХ, **36**, *7*, 1623 (1963).
11. Лучинский Г. Д., ЖФХ, **33**, *6*, 1275 (1959).
12. Аксельрод Ю. В. и др., ЖПХ, **37**, *6*, 1199 (1964).
13. Gumz W., Brennstoff—Wärme—Kraft, **5**, *8*, 254 (1953).

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE SULPHURIC ACID CONDENSATION PROCESS

(Summary)

The industrial application of sulphur trioxide separation, by condensing, requires to know the conditions under which the condensation process of the sulphuric acid, formed in the gas phase, takes place.

In the present work some aspects of the equilibrum calculations for this process are related. The theoretical transformation degree for the reaction: $SO_{3(g)} + H_2O_{(v)} = H_2SO_{4(g)}$ has been calculated using the relation $\log K_p = 4\,897.2/T - 7.4104$, derived by the authors.

The obtained results give information about thermic conditions in the condensing process of the gaseous sulphuric acid.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D. 669.58; 621.3.035.224

COMPORTEMENT DES ANODES EMPLOYÉS AU ZINCAGE ÉLECTROLYTIQUE UTILISANT SOLUTIONS ALCALINES AVEC DES CYANURES

PAR

ŞT. IVĂŞCANU, FLORIN BANDRABUR, VALER TOC et IOSIF FAZECAŞ

1. Introduction

Le zinc représente l'un des métaux de protection contre la corrosion atmosphérique, les plus utilisés.

La protection est assurée, en principe, par sacrifice, le zinc ayant le role d'anode par rapport avec le metal de base qui doit être protégé [1]. Comme dans d'autres cas, la stabilité du zinc dans l'atmosphère se base sur la formation, à la surface, d'une couche de produits de corrosion qui confère à la couverture des propriétés de protection, par exemple : ZnO et $Zn(OH)_2$ ou $3Zn(OH)_2 . 2ZnCO_3$ [2]; la dernière composition a une propriété anticorrosive très prononcée.

Le zincage ayant comme but la protection des métaux contre la corrosion atmosphérique, peut être réalisé selon plusieurs méthodes [3], parmi lesquelles une place importante est occupée par la méthode électrolytique.

Bien que du point de vue de la protection anticorrosive le zinc déposé par voie électrolytique ne présente pas des qualités meilleures par rapport aux autres procédés de sédimentation, le zincage électrolytique est plus avantageux compte tenu des possibilités plus grandes de règlement précis de l'épaisseur de la couche, une fragilité plus réduite du sédiment cathodique, des moindres pertes de Zn et une meilleure adhérence au métal support [4]. Comme processus le zincage electrolytique présente un degré élevé de complexité ; le rendement de courant, les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de la couche étant influencées par la composition de l'électrolyte, par la température, par la densité du courant ou la qualité et la composition des anodes.

Le travail, qui fait partie d'un étude plus ample concernant l'optimisation du proccesus de zincage électrolytique dans solutions alcalines, avec des cyanures, se réfère à l'un des aspects de base de cet étude, à savoir au comportement des anodes, qui exerce une grande influence sur tout le processus de sédimentation.

Le procédé du zincage electrolytique utilise fréquemment comme anode le zinc pur tourné et rarement laminé. C'est la production, pendant l'exploitation, d'une grande quantité de boue et — pendant que la cellule

d'électrolyse se trouve en repos — d'une corrosion intense, la principale déficience de ces anodes, en modifiant par cette voie, en grands proportions, la teneur du zinc de la bain, établie initialement conformément à la recette.

L'importance de ce phénomène en est évidente parce que l'éloignement de l'excès du zinc d'électrolyte n'est pas un problème assez simple. D'autre part pendant le coulage des anodes aux vitesses de refroidissement rapides et non uniformes, le zinc cristalise sous forme de cristaux grands avec une faible compactité, ce qui conduit pendant l'exploitation à leur fissuration et à leur rupture. Par conséquent il résulte une utilisation insatisfaisante et incomplète des anodes ainsi que la nécessite d'une manoeuvre supplémentaire et coûteuse concernant l'élimination des anodes ayant des défauts.

2. Partie expérimentale

Les inconvénients mentionnés ci-dessus en ce qui concerne le comportement des anodes de zinc sans l'addition d'autres métaux, peuvent être éloignés à peu près en totalité par leur liaison avec aluminium ou aluminium et mercure.

Les résultats expérimentaux obtenus avec des anodes de zinc allié mettent en évidence une qualité supérieure des ceux-ci par rapport à ceux qui utilisent anodes de zinc qui ne sont pas alliées. Ainsi, les anodes de zinc allié ne forment pas de la boue anodique, ils ont une structure plus compacte, les propriétés mécaniques sont méilleures et leur corrosion pendant le stationnement de la cellule est moindre (le cas des anodes de Zn allié avec Al et Hg).

Les expériments effectués dans le laboratoire et partiellement en usine ont permis à établir les qualités des anodes de zinc allié avec Al, Al et Hg, dans certaines proportions, et leur expérimentation dans l'électrolyte de zincage avec solutions alcalines et cyanures, pendant 80 heures de fonctionnement. Les analyses de la composition de la bain (la détermination de la concentration en Zn^{2+}) et les déterminations des pertes en poids des anodes ont permis d'obtenir des conclusions sûres concernant le comportement des anodes de zinc allié.

Les résultats des expériences effectuées à la temperature de 20°C, en employant un électrolyte imobile, noté conventionellement par *B*, et comparés avec ceux obtenus lors de l'utilisation de l'anode de zinc pur, sont présentées dans les figures suivantes.

a) Les fig. 1 et 2 représentent la variation de la vitesse de corrosion de l'anode de zinc pas allié, immersé dans l'électrolyte *B*.

Si l'on analyse la fig. 1 on observe que pendant la période initiale, stationnaire (aprox. 20 heures), se produit une corrosion intense de l'anode, puis, la vitesse de corrosion reste constante, ce qui peut être considéré comme conséquence de la protection de l'anode exercée par les produits de corrosion formés (passivation) et par la modification de la composition de l'électrolyte

(l'augmentation de la concentration en Zn^{2+} conduit à l'anullation de la réaction anodique de dissolution). La droite représentée dans la fig. 2 et qui est obtenue par linéarisation de la courbe tracée dans la fig. 1, a permis

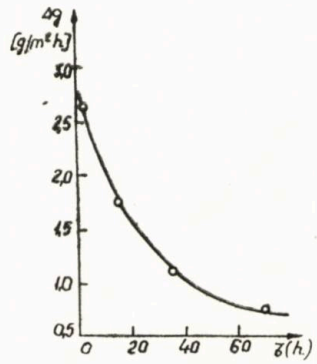


Fig. 1

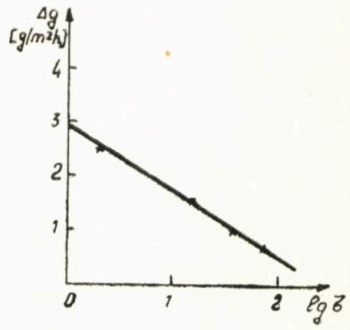


Fig. 2

l'établissement de la loi de corrosion de l'anode de zinc pas allié, dans la solution *B*, à savoir :

$$\Delta g = -1{,}215 \log \tau + 2{,}95. \tag{1}$$

b) Dans les fig. 3 et 4 on présente la variation de la vitesse de corrosion de l'anode de zinc allié avec Al dans le même électrolyte *B*.

La loi de corrosion établie à l'aide de la droite représentée dans la fig. 4 a la forme :

$$\Delta g = -1{,}729 \log \tau + 3{,}95. \tag{2}$$

Si l'on compare les lois de corrosion (1) et (2), des anodes de zinc pas allié et respectivement allié, on constate une certaine augmentation de la vitesse de corrosion pour l'anode allié. Cette augmentation pourrait être expliquée par l'instabilité chimique de l'aluminium dans une solution de zincage dont le pH est élevé, comme celle de zinc. La corrosion de cette anode peut se produire selon le mécanisme suivant:

$$Zn + 2\,NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2,$$

$$Al + 2\,NaOH \rightarrow Na_2AlO_2 + H_2.$$

L'avantage de l'électrode de zinc allié avec aluminium est rémarquable, compte tenu qu'il ne forme pas de boue anodique et qu'il a des propriétés mécaniques supérieures. En même temps la perte par corrosion, qui est petite, est compensée par les avantages de l'anode allié avec aluminium.

c) Dans les fig. 5 et 6 on représente la variation de la vitesse de corrosion de l'anode de zinc allié avec Al et Hg. La loi de corrosion déduite de l'analyse de la fig. 6 a l'expression suivante :

$$\Delta g = -1{,}12 \log \tau + 2{,}2. \tag{3}$$

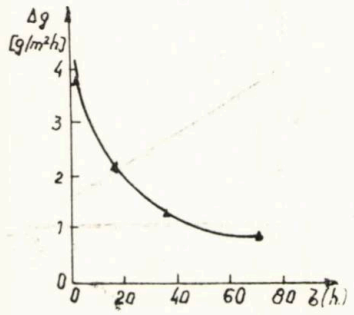


Fig. 3

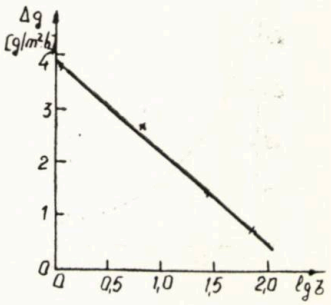


Fig. 4

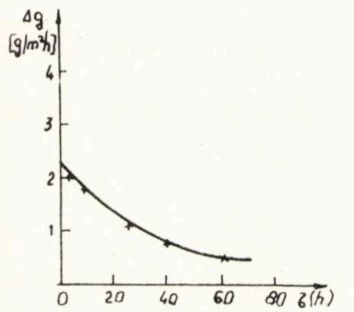


Fig. 5

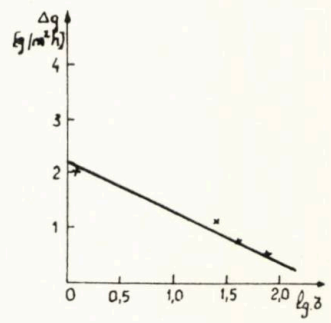


Fig. 6

L'analyse du comportement de ces trois types d'anodes montre que l'anode le plus convenable pour le proccesus du zincage électrolytique est, pour l'électrolyte de type *B*, l'anode de zinc allié avec Al et Hg. La corrosion de celui-ci, lorsque la bain ne fonctionne pas, se produit avec une vitesse très petite. Toutefois il ne se produit pas de la boue anodique et l'aspect de surface se maintient brillant pendant l'exploitation. L'augmentation de la stabilité chimique de l'anode de zinc allié avec aluminium et mercur peut s'expliquer par la valeur élevée de la surtension qui accompagne le proccesus de dégagement d'hydrogène sur les microcathodes de Hg des piles de corrosion.

3. Conclusions

1. On a établi expérimentalement, dans le laboratoire et en usine, que les anodes les plus convenables, utilisées dans le zincage électrolytique, sont ceux de zinc allié avec aluminium et mercur.

2. On a établi la composition optimum des anodes de zinc allié pour une composition donnée de l'électrolyte alcalin avec des cyanures, employé au zincage électrolytique.

3. On a établi les lois de corrosion des anodes de zinc pur et allié avec aluminium et mercur, d'où il en résulte que la vitesse de corrosion la plus petite est obtenue par l'anode de zinc allié, pendant la phase stationnaire.

Reçue le 23 mai 1972

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Technologie des Substances Anorganiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Ash A., Canad. Chem. Proc., **48**, *7*, 71—93 (1964).
2. Schikorr G., Werkstoffe u. Korrosion, **7**, 537—543 (1964).
3. Porter F. C., Anticorrosion, Methodes a. Materials, **14**, *5*, 8—12 (1967).
4. Bacquias G., Galvano, **37**, *380*, 555—559 (1968).
5. Lainer V. I., Kudriavțev N. T., *Bazele galvanostegiei*, (traduit du russe). Ed. Techn., Buc., 1965.

COMPORTAREA ANOZILOR FOLOSIȚI LA ZINCAREA ELECTROLITICĂ DIN SOLUȚII ALCALINE CU CIANURI

(Rezumat)

Zincul este unul dintre metalele mult utilizate sub formă de acoperiri de protecție, în special împotriva coroziunii atmosferice. Pentru depunerea zincului pe un alt metal în scop anticoroziv există mai multe metode : pulverizarea, difuzia, galvanizarea, depunerea electrolitică. Această din urmă metodă prezintă o serie de avantaje în comparație cu celelalte, deși stratul de film depus electrolitic nu oferă calități protectoare cu mult mai bune față de alte straturi.

Lucrarea, care face parte din tema mai amplă privind optimizarea procesului de zincare pe cale electrolitică din soluții alcaline cu cianuri, cuprinde un studiu al comportării anozilor. Din datele experimentale obținute în laborator și uzină rezultă că anozii cei mai indicați, pentru depunerea zincului din soluții alcaline cu cianuri, sînt anozii aliați cu Al și Hg. Ei prezintă unele avantaje cum ar fi: o coroziune mai redusă în timpul nefuncționării băii, lipsa nămolului anodic etc. S-au stabilit legile de coroziune pentru toate tipurile de anozi experimentați.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 665.521.1

SIMULAREA RĂSPUNSULUI DAT DE EMISARUL BAHLUI LA DESCĂRCĂRILE DE POLUANȚI

DE

IANCU HÂNCU, MATEI MACOVEANU și IOLANDA ENESCU

1. Aspecte teoretice

Este foarte dificil să se simuleze dinamica poluării apelor unui rîu la descărcările de poluanți, deoarece punctele de concentrare nu se pot izola ; de asemenea o influență marcantă o exercită proporțiile fenomenului de poluare.

În literatura de specialitate sînt indicate diferite modele pentru urmărirea acestei dinamici, dar datorită în cea mai mare parte simplificărilor propuse, ele conduc la apariția unor abateri mari de la situația reală.

Mai convenabil din punct de vedere al redării realității ni s-a părut modelul propus de R o s s [1], descris de ecuația diferențială cu derivate parțiale :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - KC, \tag{1}$$

unde : C — concentrația poluantului, [mg/ml], D — coeficientul de difuzie longitudinală, [km^2/zi], K — constanta vitezei reacției de micșorare a activității poluantului, [zi^{-1}], t — timpul, [zile], v — viteza curentului de apă, [km/zi], x — distanța în aval față de punctul de deversare a poluantului, [km].

În această ecuație se consideră că la descărcarea unui poluant într-un emisar, acesta tinde să-l îndepărteze prin difuzie (termenul $D\partial^2 C/\partial x^2$), prin aducție (termenul $v\ \partial C/\partial x$) și prin reacție (termenul KC).

Difuzia verticală și transversală au fost considerate nule, iar concentrația colorantului, determinată cu ajutorul modelului, reprezintă concentrația medie pentru o secțiune transversală dată.

În acest mod, considerînd condițiile limită aceleași ca și în cazul unei mase punctiforme, se ajunge la o distribuție normală reprezentînd soluția ecuației (1) :

$$C = \frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4Dt} - Kt\right], \tag{2}$$

unde : A — aria secțiunii transversale, [m^2], M — cantitatea de poluant introdusă, [mg].

În cazul în care nu se admite prezența reacției, concentrația este dată de relația :

$$C = \frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}\right]. \tag{3}$$

Soluția modelului poate fi folosită în cazul apelor cu „comportare bună" și rezultatele sînt apreciabile mai ales dacă D și v sînt constante pe porțiunea considerată. Se impune de asemenea ca punctele de recoltare a probelor de apă să nu se găsească la distanțe prea mari față de locul de deversare.

Verificarea acestui model a fost efectuată de către K r e n k e l [2], care a urmărit concentrația poluantului în timp, și de către O' C o n n o r [3], [4], dar nici unul din ei nu a considerat simultan curgerea și reacția. S a v i l l e [5] a demonstrat posibilitățile oferite de relația (2) prin rezultatele obținute.

În prezenta lucrare s-a urmărit pe de o parte verificarea practică a modelului, iar pe de altă parte comportarea emisarului Bahlui la descărcările de poluanți.

2. Partea experimentală

Testarea modelului propus impune o comparare a datelor găsite experimental cu cele calculate conform expresiei (2). În acest scop, timp de 13 zile s-au introdus în apa rîului Bahlui, cantități de colorant (fig. 1).

S-au recoltat probe timp de 17 zile, din două puncte aflate la distanța de 7,931 km și respectiv 13,350 km față de punctul de introducere a colorantului.

Probele recoltate au fost analizate, determinîndu-se extincția lor, respectiv concentrația colorantului pentru punctul și timpul considerat.

Pentru calcul s-a folosit valoarea constantei K obținută de H e l t i n g și O' C o n n e l l [6] și anume, $K = 0{,}034$ zi^{-1}.

Valorile constantelor D și v sînt următoarele :

$$D = 2.10^4 \text{ km}^2/\text{zi}, \quad v = 64 \text{ km/zi}.$$

Ariile secțiunilor transversale ale albiei emisarului, corespunzătoare celor două puncte de recoltare, sînt : $A_1 = 1{,}5$ m^2 și respectiv $A_2 = 1{,}2$ m^2.

Rezultatele sînt prezentate în fig. 2 și fig. 3.

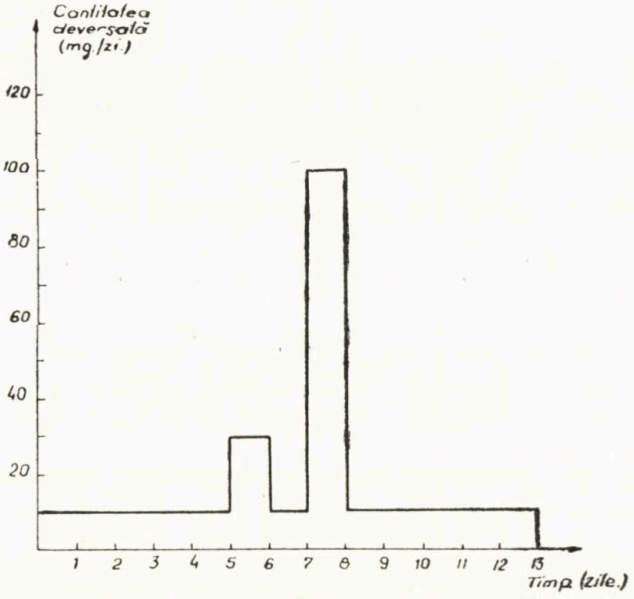


Fig. 1. — Diagrama deversării în timp a colorantului, în apa emisarului Bahlui.

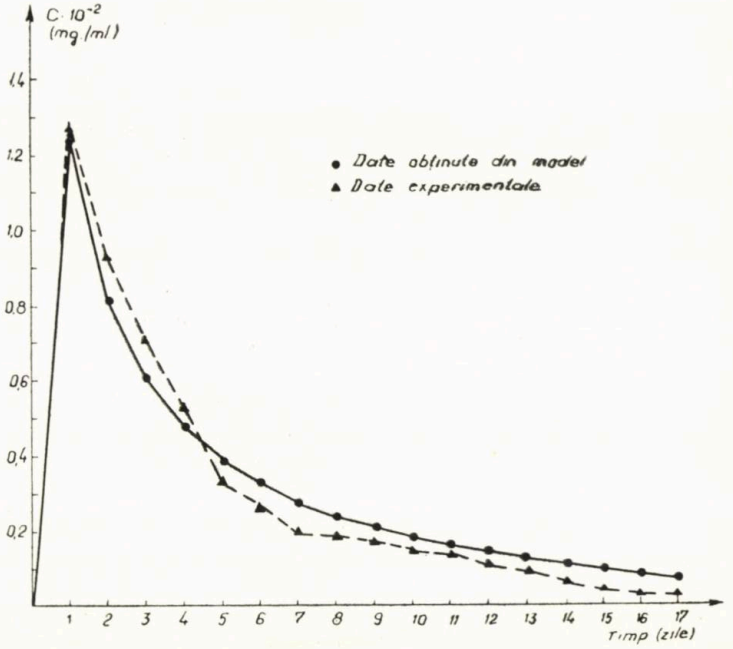


Fig. 2. — Variația concentrației colorantului în punctul de recoltare nr. 1 (x_1=7,931 km).

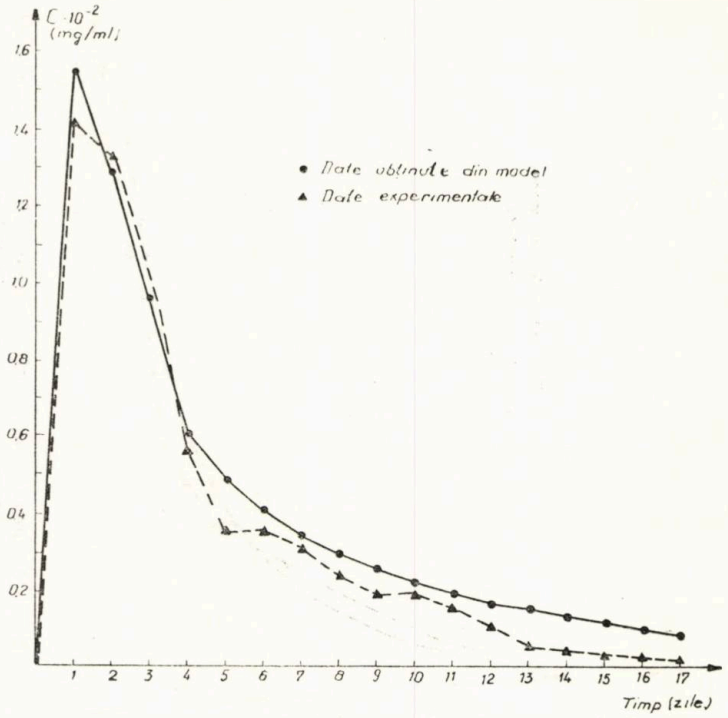


Fig. 3. — Variaţia concentraţiei colorantului în punctul de recoltare nr. 2 (x_2 = 13,350 km).

3. Concluzii

1. Din rezultatele obţinute (fig. 2 şi 3) se observă că modelul admis descrie satisfăcător răspunsul emisarului Bahlui la descărcarea unui poluant.

2. Deoarece se poate determina cu destulă precizie, în orice moment, concentraţia poluantului urmărit într-un anumit punct în raport cu locul de deversare, modelul poate fi folosit la urmărirea unui poluant.

3. Aspectul curbelor, atît al celor obţinute experimental cît şi al celor determinate cu ajutorul modelului, indică obligaţia ca relevarea probelor să se facă la distanţe relativ mici faţă de punctul de introducere a poluantului.

4. În urmărirea comportării poluanţilor trebuie să se ţină seamă de caracteristicile curgerii emisarului în porţiunea considerată şi la momentul respectiv.

5. Curbele obţinute arată că emisarul Bahlui se înscrie în categoria apelor în care poluanţii sînt dispersaţi destul de repede.

Primită la 7 octombrie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Ross L. W., Simulation, *4*, 165 (1970).
2. Krenkel P. A., J. Water Poll. Control Fed., **34**, 1203 (1962).
3. O'Connor D. J., Water Res. Rev., **3**, 65 (1967).
4. O' Connor D. J., J. San. Eng. Div. ASCE, SA_1, 23 (1965).
5. Saville T., Florida Engineering and Industry Experimental Station, **125**, 202(1966).
6. Hetling L. J., O'Connell R. L., Water Res. Rev., CB—SRBP Techn. Paper FWPCA, *7* (1966).

SIMULATION DE LA RÉPONSE DONNÉE PAR L'ÉMISSAIRE BAHLUI AUX DÉCHARGES DES POLLUANTS

(Résumé)

On étudie la simulation du comportement des eaux de l'émissaire Bahlui aux décharges des polluants, utilisant un modèle donné. À l'aide des résultats obtenus on conclut sur les possibilités d'utilisation pratique du modèle en relevant les conditions dans lesquelles le modèle fournit de bons résultats.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 547.588

CROMANONE PROVENITE DIN DERIVAȚI SULFONAMIDAȚI AI ACIZILOR β - FENOXIPROPIONICI

DE

GH. BOTEZ, I. COCÂRLĂ, I. MAZILU și M. NICU

1. Introducere

Folosirea pe scară tot mai largă a mijloacelor chimice în agricultură, a determinat pe mulți cercetători să caute noi produși cu acțiune stimulatoare pentru cereale și ierbicidă pentru combaterea plantelor parazite.

În literatura de specialitate sînt citați ca produși cu astfel de proprietăți și derivații acizilor clor-fenoxiacetici, clor-crezoxiacetici și α-(clor-crezoxi)-propionici [1]...[3].

În cercetările noastre am căutat să sintetizăm derivați sulfonamidați ai acizilor β-fenoxipropionic și β-(clor-fenoxi)-propionic și cromanonele rezultate din ciclizarea acestora. Acești produși ar putea constitui noi stimulatori de creștere, cu toxicitate redusă față de plantele utile.

În vederea obținerii lor am folosit metoda descrisă în literatură [4] care se bazează pe reacția de clorosulfonare a esterilor etilici ai acizilor β-fenoxipropionici și β-(clor-fenoxi)-propionici cu un exces de acid clorsulfonic, obținîndu-se esterii sulfoclorurați respectivi. Prin amidare cu dimetil- sau dietil-amină se obțin esterii sulfonamidați corespunzători, din care prin hidroliză alcalină se obțin acizii: β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic, β-(4-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionic, β-(2-clor-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic și β-(2-clor-4-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionic precum și acizii β-(4-clor-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic și β-(4-clor-2-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionic. Aceștia, prin ciclizare în prezența pentaclorurii de fosfor și a clorurii de aluminiu, conduc la cromanone cu grupări sulfonamidice în moleculă.

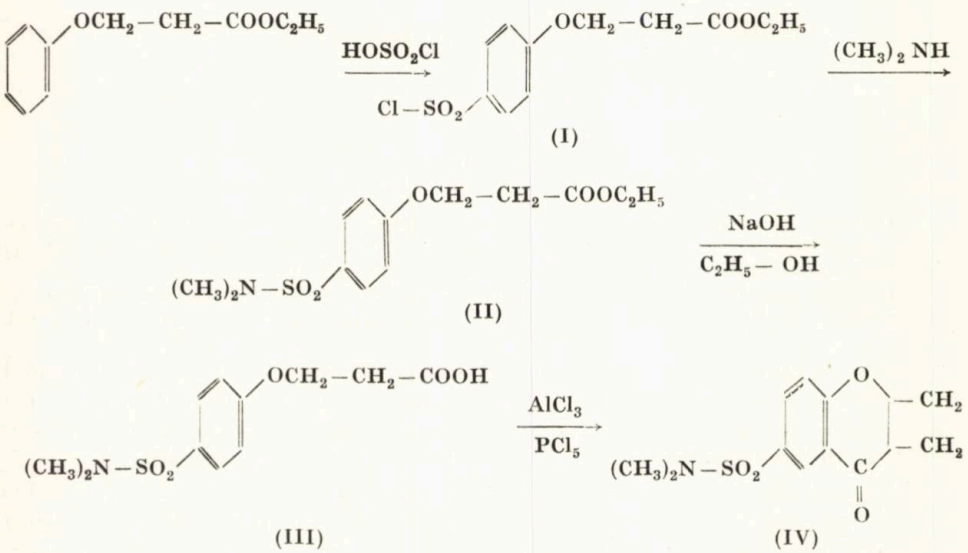
2. Rezultatele cercetării

2.1. Derivaţi sulfonamidaţi ai acidului β-fenoxipropionic

Prin clorosulfonarea esterului etilic al acidului β-fenoxipropionic cu un exces de acid clorsulfonic se obţine β-(4-clorosulfonilfenoxi)-propionat de etil (I), din care, prin amidare cu dimetil amină, rezultă β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionat de etil (II). Acesta, prin hidroliză alcalină, conduce la acidul β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic (III), care în prezenţa triclorurii de aluminiu şi a pentaclorurii de fosfor ciclizează obţinîndu-se 6-dimetilamidosulfonil-cromanona-4.

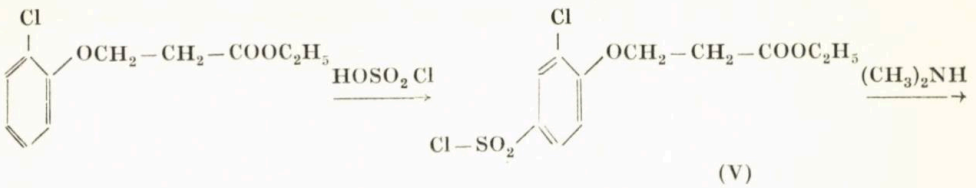
Prin amidarea cu dietilamină a β-(4-clorosulfonil-fenoxi)-propionatului de etil se obţin produşii corespunzători.

În reacţia de clorosulfonare grupa clorosulfonil substituie de preferinţă hidrogenul din poziţia *para* faţă de gruparea propioxi esterificată datorită efectului de conjugare dintre electronii neparticipanţi ai atomului de oxigen şi electronii π ai nucleului aromatic.

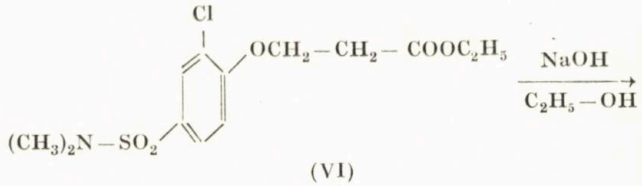


2.2. Derivaţi sulfonamidaţi ai acidului β-(2-clor-fenoxi)-propionic

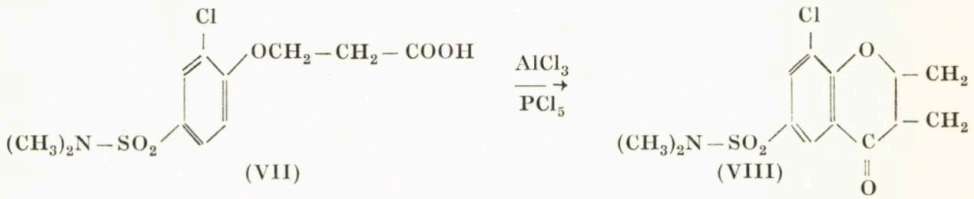
Prin clorosulfonarea esterului etilic al acidului β-(2-clor-fenoxi)-propionic, urmînd aceeaşi succesiune de reacţii ca la esterul etilic al acidului β-fenoxipropionic, s-au obţinut derivaţii: β-(2-clor-4-clorosulfonil-fenoxi)-propionat de etil (V), β-(2-clor-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionat de etil (VI), acidul β-(2-clor-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic (VII) şi 6-dimetilamidosulfonil-8-clor-cromanona-4 (VIII).



(V)



(VI)

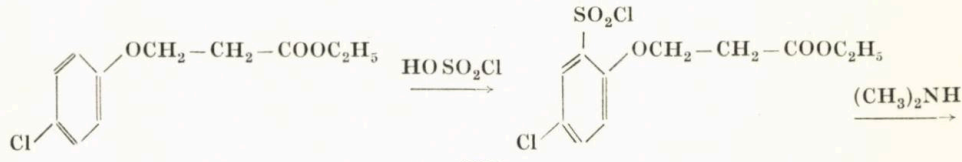


(VII) (VIII)

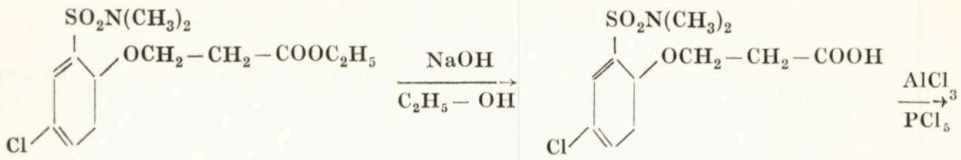
La reacția de clorosulfonare a β-(2-clor-fenoxi)-propionatului de etil grupa clorosulfonil substituie hidrogenul din poziția 4 față de grupa oxi-propionică esterificată. Existența în nucleul aromatic a unui atom de clor, substituent electronegativ ce dezactivează nucleul, impune pentru realizarea procesului de clorosulfonare condiții mai energice, temperatura se ridică pînă la 35°...40°C, cînd se obține un randament maxim în sulfoclorură.

2.3. Derivați sulfonamidați ai acidului β-(4-clor-fenoxi)-propionic

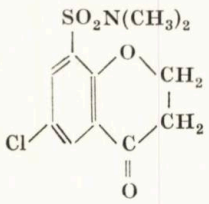
Supunînd reacției de clorosulfonare esterul etilic al acidului β-(4-clor-fenoxi)-propionic și aplicînd schema de reacție folosită în cazurile precedente s-au preparat următorii derivați: β-(4-clor-2-clorosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (IX), β-(4-clor-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (X), acidul β-(4-clor-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic (XI) și și 6-clor-8-dimetilamidosulfonil-cromanona-4 (XII).



(IX)



(X) (XI)



(XII)

În reacția de clorosulfonare a esterului etilic al acidului β-(4-clor-fenoxi)-propionic este substituit hidrogenul din poziția 2 față de grupa propioxi esterificată datorită efectului de conjugare al oxigenului, mai puternic decît cel al clorului.

Existența atomului de clor în molecula β-(4-clor-fenoxi)-propionatului de etil determină condiții mai energice în reacția de clorosulfonare.

Caracteristicile produșilor sintetizați sînt date în tabelul 1.

3. Proprietățile derivaților sulfonamidați ai acizilor β-fenoxipropionici

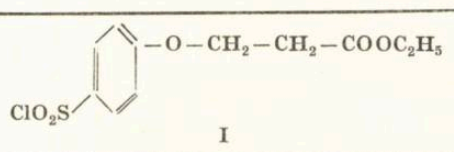
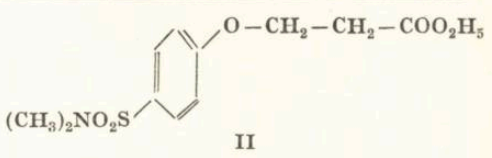
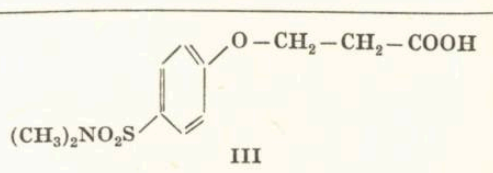
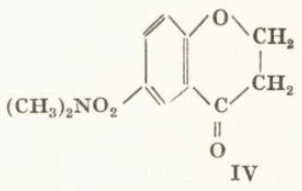
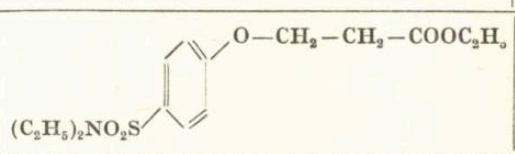
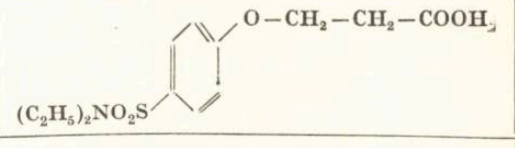
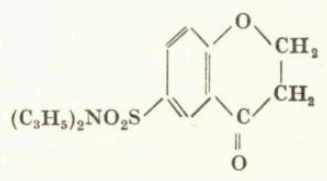
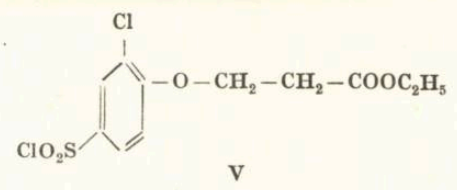
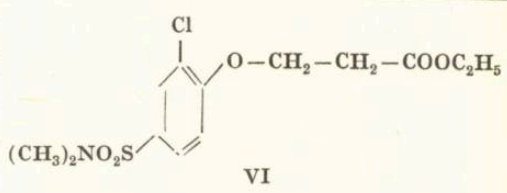
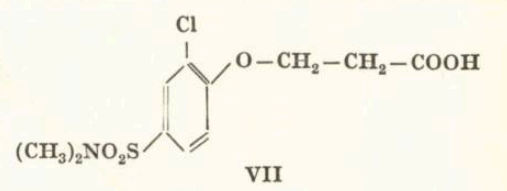
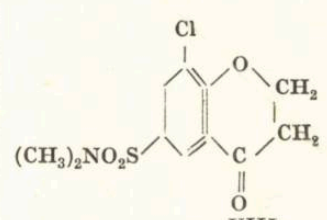
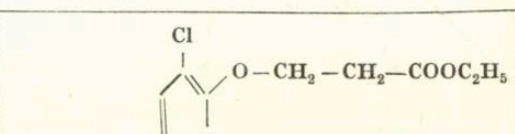
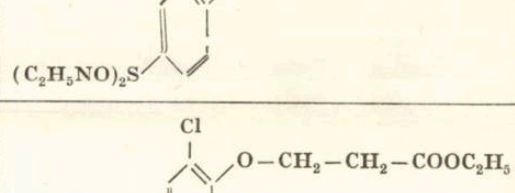
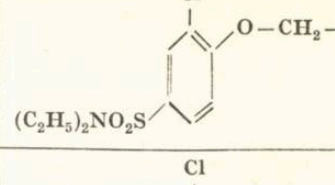
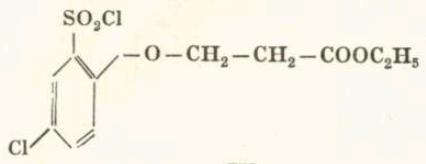
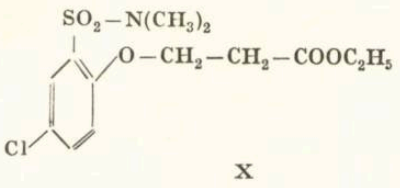
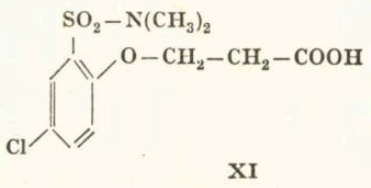
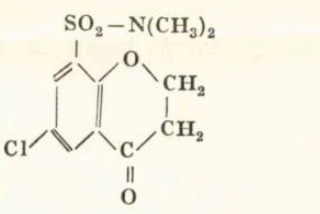
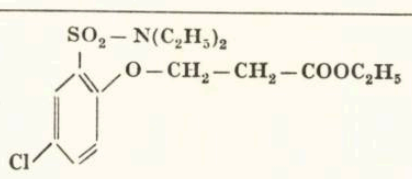
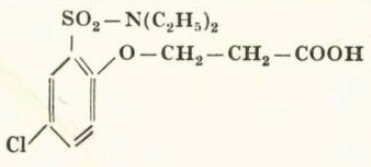
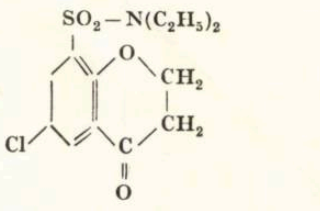
Derivații sulfonamidați ai acizilor β-fenoxipropionic și β-(clor-fenoxi)-propionici sînt substanțe cristalizate, albe, cu puncte de topire caracteristice. Excepție de la această regulă fac derivații : β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil și β-(4-clor-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil, care sînt lichide. Derivații cristalizați sînt solubili în solvenți organici și practic insolubili în apă.

Cromanonele cu grupări sulfonamidice în moleculă, obținute de la acești acizi, sînt de asemenea substanțe cristalizate, albe, cu puncte de topire caracteristice, solubile în solvenți organici, insolubile în apă.

Compușii sintetizați au fost analizați și cu ajutorul spectrelor IR. Spectrele obținute confirmă structurile propuse de noi ; astfel, absorbțiile vibrațiilor de valență C—H ale nucleului aromat atestă substituția hidrogenului cu grupa clorsulfonică în poziția *para* față de grupa oxipropionică, atît în compușii provenind de la acidul β-fenoxipropionic (815 cm^{-1}) cît și în cei provenind de la acizii clor-fenoxipropionici (805 cm^{-1} și 852 cm^{-1}).

Tabelul 1

Produși sintetizați

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula structurală	Formula moleculară	% C		% H		% N		Punct topire °C
				calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
1	β-(4-clorsulfonil fenoxi)-propionat de etil	 I	$C_{11}H_{13}O_5SCl$ $M=292,61$	45,01	44,93	4,47	4,54	—	—	38
2	β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionat de etil	 II	$C_{13}H_{19}O_9SN$ $M=301,34$	51,81	51,73	6,35	6,41	4,64	4,68	54
3	Acidul β-(4-dimetilamido-sulfonil-fenoxi)-propionic	 III	$C_{11}H_{15}O_5SN$ $M=273,18$	48,36	48,29	5,55	5,62	5,12	5,21	66
4	6-dimetilamido sulfonil-cromanonă-4	 IV	$C_{11}H_{13}O_4SN$ $M=255,16$	51,76	51,68	5,13	5,17	5,48	5,51	146
5	β-(4-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionat de etil		$C_{15}H_{23}O_5SN$ $M=329,39$	54,69	54,51	7,03	7,11	4,25	4,28	lichid
6	Acidul β-(4-dietilamido-sulfonil-fenoxi)-propionic		$C_{13}H_{19}O_5SN$ $M=301,34$	51,81	51,75	6,35	6,41	4,64	4,72	86
7	6-dietilamidosulfonil-cromanonă-4		$C_{13}H_{17}O_4SN$ $M=283,32$	55,10	55,01	6,03	6,11	4,93	5,01	85
8	β-(2-clor-4-clorsulfonil-fenoxi)-propionat de etil	 V	$C_{11}H_{12}O_5Cl_2S$ $M=327,08$	43,47	43,39	3,66	3,72	—	—	40
9	β-(2-clor-4-dimetilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil	 VI	$C_{13}H_{18}O_5ClNS$ $M=335,78$	46,75	46,69	5,40	5,46	4,16	4,21	90
10	Acidul β-(2-clor-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic	 VII	$C_{11}H_{14}O_5ClNS$ $M=307,62$	42,91	42,79	4,59	4,65	4,55	4,59	104
11	6-dimetilamidosulfonil-8-clor-cromanonă-4	 VIII	$C_{11}H_{12}O_5ClNS$ $M=289,61$	45,57	45,52	4,17	4,24	4,83	4,91	113
12	β-(2-clor-4-dietilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil		$C_{15}H_{22}O_5ClNS$ $M=363,83$	49,51	49,43	6,09	6,13	3,84	3,88	51
13	Acidul β-(2-clor-4-dietil-amidosulfonil-fenoxi)-propionic		$C_{13}H_{18}O_5ClNS$ $M=335,88$	46,48	46,43	5,40	5,45	4,16	4,20	101
14	6-dietilamidosulfonil-8-clor-cromanonă-4		$C_{13}H_{16}O_4ClNS$ $M=317,76$	49,13	49,02	5,07	5,12	4,40	4,46	103
15	β-(4-clor-2-clorosulfonil-fenoxi)-propionat de etil	 IX	$C_{11}H_{12}O_5ClNS$ $M=327,08$	43,47	43,41	3,66	3,71	—	—	45
16	β-(4-clor-2-dimetilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil	 X	$C_{13}H_{18}O_5ClNS$ $M=335,78$	46,75	46,68	5,40	5,45	4,16	4,21	62
17	Acidul-β-(4-clor-2-dimetil-amidosulfonil-fenoxi)-propionic	 XI	$C_{11}H_{14}O_5ClNS$ $M=307,62$	42,91	42,83	4,59	4,64	4,55	4,60	67
18	6-clor-8-dimetil-amido-sulfonil-cromanona-4	 XII	$C_{11}H_{12}O_4ClNS$ $M=289,61$	45,57	45,51	4,17	4,22	4,83	4,87	94
19	β-(4-clor-2-dietilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil		$C_{15}H_{22}O_5ClNS$ $M=363,83$	49,51	49,49	6,09	6,14	3,84	3,90	lichid
20	Acidul β-(4-clor-2-dietil-amido-sulfonil-fenoxi)-propionic		$C_{13}H_{18}O_5ClNS$ $M=335,88$	46,48	46,44	5,40	5,47	4,16	4,15	60
21	6-clor-8-dietilamido-sulfonil-cromanonă-4		$C_{13}H_{16}O_4ClNS$ $M=317,76$	49,13	49,08	5,07	5,09	4,40	4,42	78

Substituția clorului din grupa clorsulfonică cu aminele respective este probată și de apariția în spectre a absorbțiilor caracteristice legăturilor SO_2 din $Ar—SO_2—NR_2$ (1 160 cm^{-1} și 1 340 cm^{-1}).

Formarea cromanonelor este pusă în evidență prin scăderea frecvenței de absorbție (de la 1 720 cm^{-1} la 1 595 cm^{-1}) a grupei =CO și prin existența în spectre a unei benzi intense la 980 cm^{-1}, caracteristică eterilor ciclici cu inel de 6 atomi rigidizat.

4. Date experimentale

4.1. β-(4-clorosulfonil-fenoxil)-propionatul de etil

Se răcește 100 g acid clorsulfonic la 1°...2°C, peste care se adaugă în porțiuni mici și agitînd continuu 15 g β-fenoxipropionat de etil. Temperatura nu trebuie să depășească 8°...10°C. Se ridică progresiv temperatura la 15°C și se continuă agitarea 30 min. Masa de reacție se picură sub agitare peste 300 g gheață pisată. Precipită sulfoclorura care se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă în exicator cu clorură de calciu.

Produsul purificat (acetonă) se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 38°C, solubil în solvenți polari (η = 70%).

4.2. β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil

0, 1 moli (29,2 g) ester sulfoclorurat se solvă în 15 ml acetonă și se tratează în porțiuni mici cu 0,2 moli (9,4 g) dimetilamină 30% în apă. Masa de reacție se agită 10 min după care se verifică alcalinitatea mediului de reacție. Se diluează amestecul de reacție cu 150 cm^3 apă pentru a precipita amida care se filtrează, se spală cu apă și se usucă.

Produsul se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 54°C (η = 60%).

4.3. Acidul β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic

15 g de β-(4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionat de etil se solvă în 75 ml alcool diluat cu 50% apă în care s-au solvit 2 g hidroxid de sodiu. Masa de reacție de refluxează timp de o oră pentru a se produce hidroliza. După hidroliză soluția se evaporă pe baie de apă pînă la jumătate, se tratează cu cărbune animal și se filtrează. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric concentrat și se lasă peste noapte. Produsul cristalizat se filtrează și se spală cu apă rece. Purificarea se face prin solvire în soluție de carbonat de sodiu 30% și precipitare cu acid clorhidric 50%.

Acidul se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 66°C.

4.4. 6-dimetilamidosulfonil-cromanonă-4

7,5 g din acidul preparat ca mai sus, uscat bine în prealabil, se introduc într-un flacon prevăzut cu tub de clorură de calciu, peste care se adaugă 75 ml de benzen anhidru. Solubilizarea are loc la ușoară încălzire pe baie de apă. Peste soluția din flacon se adaugă timp de 10 min, în tranșe mici, 5,6 g pentaclorură de fosfor și se continuă agitarea într-o baie de apă (50°C) pînă nu se mai degajă acid clorhidric. Masa de reacție este răcită și apoi se adaugă în tranșe mici 9,5 g clorură de aluminiu, după care se lasă în repaus, la temperatura camerei, 2 ore. Se adaugă cîteva bucățele de gheață și după circa 10 min, 5 ml de eter de petrol, pentru a scădea punctul de congelare al benzenului, apoi se toarnă pe gheață. Se separă la pîlnia de separare stratul benzenic, care se spală de mai multe ori cu apă și cu soluție de hidroxid de sodiu 5% și din nou cu apă pînă la pH neutru. Produsul de reacție solvit în benzen se usucă 12 ore pe 15 g clorură de calciu și apoi se distilă benzenul. Din reziduul de la distilare cristalizează cromanona. Purificarea se obține prin recristalizare din alcool și eter de petrol prin răcire puternică.

Produsul se prezintă sub formă de cristale albe cu p. t. = 85°C (η = 40%).

Celelalte produse prezentate în tabelul 1 se prepară prin metode similare celor de mai sus.

5. Concluzii

Din cercetările efectuate se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Esterii acidului β-fenoxipropionic se pot clorosulfona la temperaturi relativ joase (15°C) cu un exces de acid clorsulfonic. Esterii acidului β-(clorfenoxi)-propionic se pot clorosulfona la temperaturi ceva mai ridicate cu un exces de 1 : 7 acid clorsulfonic.

2. Esterii sulfoclorurați ai acizilor fenoxipropionici reacționează ușor cu aminele secundare, conducînd la esterii sulfonamidați corespunzători, care prin hidroliză alcalină dau acizii respectivi.

3. Acizii sulfonamidați pot cicliza la cromanonele corespunzătoare în prezența pentaclorurii de fosfor și a clorurii de aluminiu.

Au fost sintetizați un număr de 21 de compuși noi, dintre care unii ar putea avea acțiune stimulatoare pentru creșterea plantelor.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de industrii organice

Primită la 1 noiembrie 1971

BIBLIOGRAFIE

1. Zimmerman P. W., Contribs. Boice, **12**, 321 (1942).
2. Hamner C. L., Tukey H. B., Science, **100**, 155 (1944).
3. Botez Gh., Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, X (XIV), *1-2*, 139 (1964).
4. Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, VI (X), *1-2*, 133 (1959).
5. Degman E. S., Batjer L. P., Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., **66**, 84 (1955).
6. Mayer, Zütphe, B., **57**, 200 (1924).
7. Chakravanti, Dutta, J. Indian Ch. Soc., **16**, 639 (1959)
8. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroș aplicată în chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.

AUS DEN SULFONAMIDEN DER β-PHENOXY-PROPIONSÄURE STAMMENDE CHROMANONE

(Zusammenfassung)

Um neue Produkte zu erhalten, die man in der Pflanzenzucht als Wachstumsstimulens verwenden kann, haben die Verfasser neue Verbindungen der Phenoxy-propionsäure und der Chromanone dargestellt, die in der Molekülstruktur Chlor und Sulfonamido-Gruppen besitzen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendete man als Reagenzien die Äthylester der β-Phenoxy-propion-, β-(2-Chlor-Phenoxy)-propion- und β-(4-Chlor-Phenoxy)-propionsäuren die mit einem Überschuss von Chlorsulfonsäure chlorsulfoniert wurden.

Der Umsatz dieser Chlorsulfonylderivate mit Diäthylamin und Dimethylamin führte zu den entsprechenden Amiden.

Die nachfolgende alkalische Hydrolise der Ester-gruppe führt zu den entsprechenden Säuren, die durch Zyklisierung mittels PCl_5 und $AlCl_3$ die gewünschten Chromanone ergaben.

Die von den Verfasser in den Tabelle 1 vorgeschlagene Strukturen sind durch die IR-Spektren bewiesen.

Es wurden 21 neue Verbindungen dargestellt, von denen einige als Pflanzenwachstumsstimulens angewendet werden können.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D. 547.497.1

NOUVELLES SEMI- ET THIOSEMICARBAZIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET PRODUITS DE CYCLISATION

PAR

MARIA TUTOVEANU

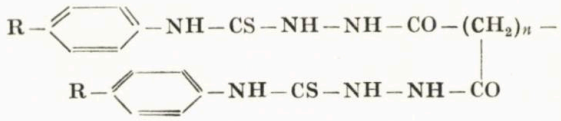
1. Introduction

Dans des recherches antérieures [1] nous avons réalisé la synthèse d'une série de acyl-disemi- et dithiosemicarbazides-4-substituées, en faisant réagir l'hydrazide de l'acide *p*-phénylène-dioxy-diacétique avec les izo- et les izothiocyanates.

Le présent travail se propose à étudier le comportement des hydrazides des acides bibasiques aliphatiques envers les mêmes réactants.

2. Considérations théoriques

La littérature fournit des indications concernant l'obtention des dithiosemicarbazides en partant des hydrazides d'acides aliphatiques à longue chaîne, ayant la formule générale suivante :



On a préparé des dithiosemicarbazides en partant de l'hydrazide adipique [2], azélaïdique et sébacique [3] et tout récemment de celle malonique [4].

La réaction se déroule comme dans le cas des acides monocarboxyliques mais le rapport des réactants est de deux moles d'izothiocyanate à un mole d'hydrazide.

Nous avons étudié la réaction de l'hydrazide de l'acide oxalique avec l'izothiocyanate de phenyle, allyle et méthyle et on a préparé les dithiosemicarbazides substituées dans la position 4 :

$$HOCO-COOH \xrightarrow[HCl]{C_2H_5OH} C_2H_5OCO-COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_2-NH_2.H_2O}$$

$$H_2N-NH-CO-CO-NH-NH_2$$

$$H_2N-NH-CO-CO-NH-NH_2 \xrightarrow{S=C=N-R}$$

$$R-NH-CS-NH-NH-CO-CO-NH-NH-CS-NH-R$$

R : C_6H_5-
$CH_2=CH-CH_2-$
CH_3-

La réaction se déroule en ajoutant l'isothiocyanate à une suspension d'hydrazide dans l'alcool éthylique et en chauffant au bain-marie. Les produits résultés se dissolvent difficilement dans les solvents usuels mais sont facilement solubles dans la diméthyl-formamide, dans le diméthyl-sulfoxyde et dans la pyridine.

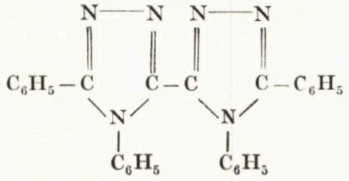
Par des réactions analogues, en présence des isocyanates de phényle et de α-naphtyle, on obtient des disemicarbazides-4-substituées :

$$H_2N-NH-CO-CO-NH-NH_2 \xrightarrow{O=C=N-R}$$

$$R-NH-CO-NH-NH-CO-CO-NH-NH-CO-NH-R$$

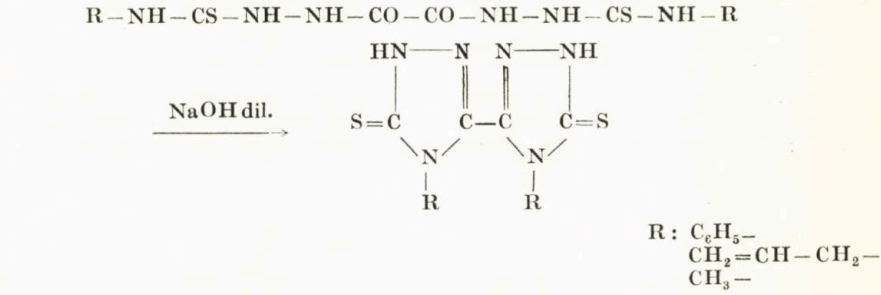
R : C_6H_5-
$C_{10}H_7-$

Pour transformer les acyl-dithiosemicarbazides préparées, en mercaptotriazoles, nous avons utilisé la méthode indiquée par F r o m m et T r n k a [5], par chauffage en présence de l'hydroxyde de sodium dilué. La réaction de cyclodéshydration conduit à des composés ayant une structure différente, avec deux cycles triazoliques dans la molécule. La littérature de spécialité fournit des informations quant aux ditriazoles constitués de deux noyaux triazoliques liés directement [6]...[9], ayant la forme suivante :



La copulation directe des deux noyaux triazoliques préformés n'a pas été encore réalisée.

En partant des dithiosemicarbazides obtenues par cyclisation avec des alcalis on obtient des ditriazoles unis par l'atome de charbon 3 :



3. Partie expérimentale

On présente quelques détails concernant la préparation de trois composés seulement, étant donné que la méthode d'obtention des autres composés est analogue. Pour le reste des produits on donne une série de dates insérées dans le tableau 1, qui caractérisent les substances synthétisées.

3. 1. 1,1'-Oxalyl-bis-(4-phényl-thiosemicarbazide)

2,4 g dihydrazide oxalique en suspension dans 60 ml alcool éthylique, est traitée par 6 g isothiocyanate de phényle. Au bout de 5 min de chauffage tout se dissout et après peu de temps la thiosemicarbazide commence à separer. On obtient 6,8 g produit, qui est purifiée par dissolution en alcool et par addition d'eau jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. P.f. 183°C.

Tableau 1

Nr.	Produit préparé	Solvent recrist.	P.f. °C	Rendement	N %	
					calculé	trouvé
I	1,1'-oxalyl-bis-(4-phényl-thiosemicarbazide)	$C_2H_5OH + H_2O$	183	87	21,36	21,78
II	1,1'-oxalyl-bis-(4-méthyl-thiosemicarbazide)	$DMF + H_2O$	301	83	31,81	32,06
III	1,1'-oxalyl-bis-(4-allyl-thio-semicarbazide)	$C_2H_5OH + H_2O$	213	93	26,58	26,80
IV	1,1'-oxalyl-bis-(4-phényl-semicarbazide)	$CH_3COOH + H_2O$	239	83	23,59	23,68
V	1,1'-oxalyl-bis-(4-α-naphtyl-semicarbazide)	DMF	237	85	18,42	18,57
VI	4,4'-phényl-5,5'-mercapto-3,3'-bi-s-triazole	C_2H_5OH	347	85	23,86	23,93
VII	4,4'-méthyl-5,5'-mercapto-3,3'-bi-s-triazole	C_2H_5OH	321	83	36,86	37,02
VIII	4,4'-allyl-5,5'-mercapto-3,3'-bi-s-triazole	C_2H_5OH	270	88	30,00	30,12

3.2. 1,1′-Oxalyl-bis-(4-α-naphtyl-semicarbazide)

À la suspension de 1,2 g dihydrazide oxalique en benzène on ajoute 2,5 g isocyanate de α-naphtyle. En la chauffant, la solution se clarifie et après une heure environ de chauffage au bain-marie la semicarbazide sépare sous forme d'un précipité blanc abondant. La recristallisation se produit de diméthylformamide. P.f. 237°C.

3. 3. 3,3′-bis-(4-Phényl-5-mercapto-1,2,4-triazol)

1,2 g 1,1′-oxalyl-bis-(4-phényl-thiosemicarbazide) sont dissous par traitement avec 15 ml NaOH dilué. La cyclisation a lieu par chauffage au bain-marie pendant 30 min. Grâce au traitement, après refroidissement au moyen du HCl dilué, le bis-triazol sépare et est purifié par alcool éthylique. P. f. 347°C.

4. Conclusions

1. On a étudié le comportement de la dihydrazide oxalique en réaction avec les isothiocyanates et isocyanates.

2. En appliquant aux dithiosemicarbazides synthétisées la méthode de cyclisation par alcalis on a obtenu des composés ayant deux cycles triazoliques liés par le charbon 3.

Reçue le 10 avril 1972

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique

BIBLIOGRAPHIE

1. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. II, XVII (XXI), *3-4* (1971).
2. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Nam N. H., C. r. Ac. Sci., Paris, 238, 295 (1954).
3. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Gazave J. M., Bull. Soc. chim. France, 363 (1956).
4. Budeanu C. et collab., An. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIII, *1* (1967).
5. Fromm E., Trnka A., Liebigs Ann. Chem., 442, 150 (1924).
6. Bladin J. A., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 3114 (1889).
7. Fischer E., Müller F., Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 185 (1849).
8. Rinman E., Ber. dtsch. chem. Ges., 30, 1193 (1897).
9. Klingsberg E., J. Amer. Chem. Soc., 80, 5786 (1958).

NOI SEMI- ŞI TIOSEMICARBAZIDE ALE ACIZILOR BIBAZICI ŞI PRODUSE DE CICLIZARE

(Rezumat)

S-a studiat comportarea unei dihidrazide cu izo- şi izotiocianaţi. S-au preparat disemi- şi ditiosemicarbazide, utilizînd în reacţie dihidrazida acidului oxalic.

Aplicînd tiosemicarbazidelor astfel preparate metoda de ciclizare cu alcali, s-au obţinut compuşi cu structură mai deosebită, avînd două cicluri triazolice legate prin atomul de carbon 3.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 547.588; 535.338

SPECTRE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ ALE DERIVAȚILOR ARIL-OXIALCHIL-CARBOXILICI SULFONAMIDAȚI

Nota I

SPECTRE RMN ALE DERIVAȚILOR SULFONAMIDAȚI PROVENIȚI DIN ACIZII FENOXIACETICI

DE

GH. BOTEZ și CORNELIU ONISCU

1. Introducere

Într-o serie de lucrări [1]...[3] s-a studiat metoda de obținere a derivaților sulfonamidați ai acizilor fenoxiacetici și caracteristicile lor fizico-chimice.

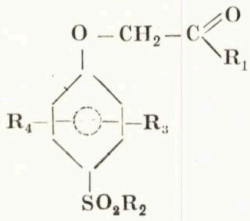
În lucrarea de față ne propunem să facem unele precizări privind structura derivaților fenoxiacetici sulfonamidați folosind spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN).

2. Metoda experimentată

Spectrele RMN au fost trasate la laboratorul Sadtler—Philadelphia (SUA) cu un aparat VARIAN A-60-A, folosind drept solvent dimetil sulfoxid deuterizat d_6.

3. Rezultate și interpretări

Formula structurală generală a compușilor sulfonamidați studiați este următoarea :



$R_1 = -OH$; $-NH_2$; $-NH-NH_2$.

$R_2 = -NH_2$; $-N(CH_3)_2$; $-N(CH_2-CH_3)_2$; $-N\langle\rangle O$;

$-NH-CH_2-CH_2-OH$; $-N(CH_2-CH_2-OH)_2$; $-NH-CH_2-COOH$.

$R_3 = -H$; $-CH_3$; $-OCH_3$; $-Cl$.

$R_4 = -H$; $-CH_3$; $-Cl$.

Poziția, intensitatea și caracteristicile scindării semnalului protonilor în spectrele de rezonanță magnetică nucleară, au permis stabilirea pozițiilor substituenților în nucleul aromat, interacțiunea dintre nucleul aromat și substituent, interacțiunea dintre substituenți și deplasările chimice.

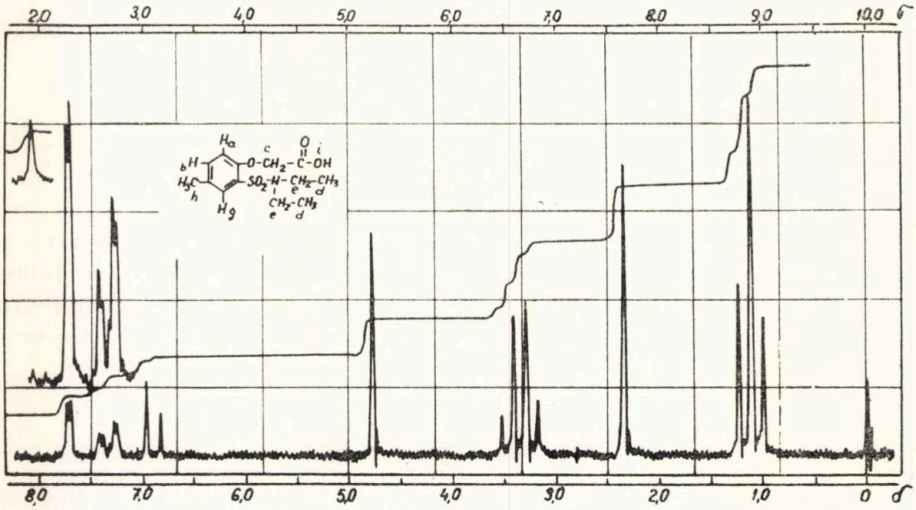
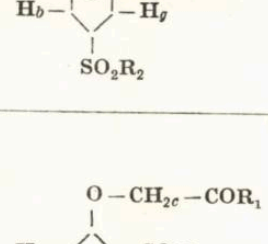
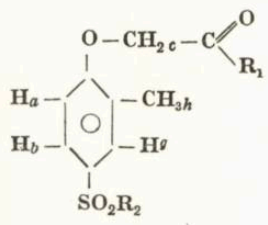
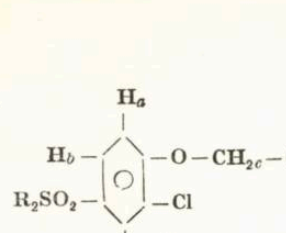
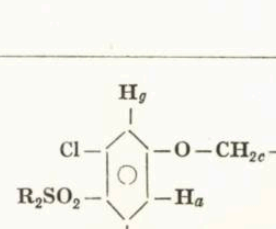
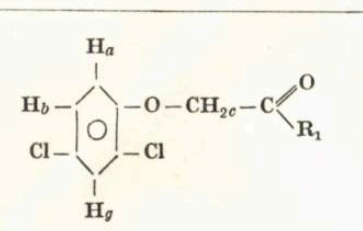
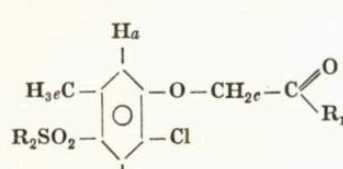
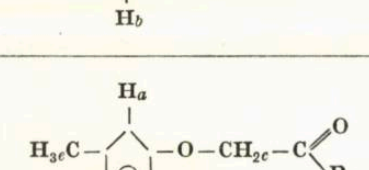
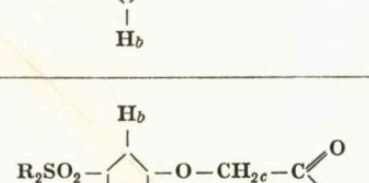
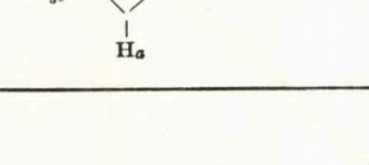


Fig. 1. — Spectrul RMN al acidului 4-metil-2-dietilamidosulfonil-fenoxiacetic.

Analizînd spectrul acidului 4-metil-2-dietilamidosulfonil-fenoxiacetic, redat în fig. 1, se constată că semnalul unor protoni nu este scindat, iar a altora este scindat în multipleți care se încadrează în sisteme de scindare de ordinul I sau de ordin superior. Astfel, protonii din gruparea dietilsulfonamidică se încadrează în sistemul de ordinul I de tipul A_2B_3, la care raportul dintre constanta de cuplare și deplasarea chimică este $J/\Delta\nu = 7{,}20/160 = 0{,}045$.

Tabelul 1

Spectre RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor fenoxiacetici

Formula structurală generală	Nr. comp.	R_1	R_2	H_a ppm	H_b ppm	J_{ab} Hz	H_c ppm	H_d ppm	H_e ppm	H_f ppm	J_{ef} Hz	H_g ppm	H_h ppm
	1	$-O-CH_{2e}-CH_{3f}$	$-NH_{2d}$	7,10	7,79	9,0	4,89	7,17	4,19	1,22	7,0		
	2	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,08	7,78	9,0	4,79	7,19					
	3	$-NH_{2e}$	$-NH_{2d}$	7,11	7,79	9,0	4,56	7,20	7,48				
	4	$-NH_e-NH_{2f}$	$-NH_{2d}$	7,11	7,79	9,0	4,60	7,19	9,49	3,41			
	5	$-OH$	$-N(CH_{3e})_2$	7,18	7,70	9,0	4,82		2,61				
	6	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	7,10	7,71	9,0	4,80		3,18	1,06	7,0		
	7	$-OH$	$-NH_d-CH_{2e}-CH_{2f}-OH$	7,12	7,80	9,0	4,82	7,38	2,87	3,45	7,2		
	8	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{2f}-OH)_2$	7,12	7,78	9,0	4,81		3,19	3,59	7,2		
	9	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{2f})_2O$	7,20	7,70	9,0	4,83		2,88	3,68	6,5		
	10	$-OH$	$-NH_d-CH_{2e}-COOH$	7,12	7,78	9,0	4,80	7,83	3,60				
	11	$-O-CH_{2e}-CH_{3f}$	$-NH_{2d}$	7,01	7,62	9,0	4,90	7,10	4,18	1,21	7,0	7,69	2,29
	12	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,00	7,62	9,0	4,82	7,15				7,70	2,30
	13	$-NH_e-NH_{2f}$	$-NH_{2d}$	7,02	7,64	9,0	4,63	7,17	9,52	3,82		7,71	2,30
	14	$-OH$	$-N(CH_{3e})_2$	7,10	7,55	9,0	4,82		2,61			7,68	2,31
	15	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	7,04	7,60	9,0	4,81		3,21	1,12	7,0	7,72	2,31
	16	$-OH$	$-N(e\ f\ O\ e\ f)$	7,10	7,58	9,0	4,89		2,88	3,66	6,5	7,69	2,31
	17	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,12	7,44	9,0	4,73	7,19				7,38	3,88
	18	$-OH$	$-N(CH_{3e})_2$	7,21	7,39	9,0	4,80		2,59			7,11	3,90
	19	$-O-CH_{2e}-CH_{3f}$	$-NH_{2d}$	7,11	7,45	9,0	4,88	7,10	4,20	1,20	7,2	7,60	2,32
	20	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,05	7,37	9,0	4,83	7,00				7,59	2,30
	21	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	6,89	7,31	9,0	4,79		3,34	1,12	7,2	7,70	2,35
	22	$-OH$	$-N(e\ f\ O\ e\ f)$	6,98	7,30	9,0	4,81		3,01	3,60	6,50	7,77	2,30
	23	$-OH$	$-NH_{2d}$	6,83	7,67	—	4,79	7,11	2,22	2,56			
	24	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,00	7,50	—	4,81	6,91	2,21	2,28			
	25	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,15	7,35	—	4,71	7,21	2,24	2,51			
	26	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,30	7,75	9,0	4,96	7,30				7,82	
	27	$-OH$	$-N(CH_{3e})_2$	7,30	7,73	9,0	4,98	—				7,80	
	28	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	6,91	7,66	9,0	4,80	—	3,22	1,14	7,2	7,82	
	29	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{2f}-OH)_2$	7,21	7,79	9,0	4,95	—	3,22	3,59	6,5	7,86	
	30	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,07	7,92	9,0	4,85	7,41				7,20	
	31	$-OH$	$-N(e\ f\ O\ e\ f)$	7,09	7,91	9,0	4,89		3,19	3,62	6,5	7,28	
	32	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,18	7,61	9,0	4,90	7,19				7,72	
	33	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	7,15	7,59	9,0	4,89	—	3,30	1,08	7,2	7,79	
	34	$-OH$	$-N(e\ f\ O\ e\ f)$	7,18	7,68	9,0	4,90	—	3,25	3,60	6,5	7,75	
	35	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,42	7,92	—	5,01	7,34					
	36	$-OH$	$-N(CH_{2e}-CH_{3f})_2$	7,46	8,01	—	5,03	—	3,33	1,10	7,2		
	37	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,10	7,90	—	4,92	7,40	2,60				
	38	$-OH$	$-NH_{2d}$	7,30	7,51	—	4,85	7,45	2,56				

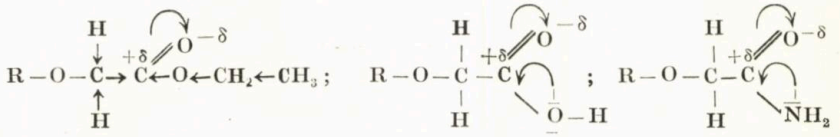
Semnalul protonilor grupei metilice (H_d) apare în spectru scindat într-un triplet cu centrul la aproximativ 67 Hz ($\delta = 1{,}12$ ppm), iar semnalul protonilor metilenici (H_e) apare scindat într-un cuadriplet cu centrul la circa 202 Hz ($\delta = 3{,}34$ ppm). Semnalul protonilor metilenici (H_c) din catena carboximetilenică apare la 287 Hz ($\delta = 4{,}79$ ppm), iar cel al protonilor grupării metilice (H_h) apare la 140 Hz ($\delta = 2{,}35$ ppm).

Deplasarea mai pronunțată a acestor semnale se explică prin electronegativitatea mai accentuată a atomilor de carbon de care sînt legați protonii.

Protonii aromatici H_a și H_b, din nucleul benzenic substituit, aflîndu-se în poziția *orto* pot interacționa destul de puternic iar semnalul lor este scindat în dublete care apar la 6,89 ppm, pentru H_a, și la 7,31 ppm pentru H_b. Semnalul protonului aromat H_g apare la 7,70 ppm. Din analiza spectrului rezultă că protonii H_g și H_b aflîndu-se în poziția *meta* pot să interacționeze, dar mai slab, avînd constanta de cuplare de circa 2 Hz, iar pentru protonii H_a și H_g, care se află în poziția *para*, nu se remarcă existența unei interacțiuni în condițiile în care au fost trasate spectrele.

Semnalul protonului grupării carboxilice, H_i, apare nescindat la 9,48 ppm. Înălțimea fiecărei părți a curbei integrale, din spectrul redat în fig. 1, este proporțională cu numărul de protoni participanți la trasarea semnalelor respective, confirmînd în acest mod structura compusului analizat. În tabelul 1 sînt prezentate principalele date obținute prin prelucrarea spectrelor RMN ale derivaților sulfonamidați proveniți din acizii fenoxi-, clorfenoxi-crezoxi-, clorcrezoxi- și xilenoxiacetici.

Din analiza rezultatelor obținute cu spectrele RMN și redate în tabelul 1 se constată că poziția semnalului protonilor grupei metilenice H_c din catena laterală depinde de structura acesteia. Astfel, semnalul protonilor H_c la esterii fenoxiacetici sulfonamidați *a* este deplasat mai mult spre cîmpuri magnetice de joasă frecvență comparativ cu deplasarea semnalului acelorași protoni din acizii sulfonamidați *b* sau din amidele sulfonamidate *c*, ceea ce pune în evidență scăderea în aceeași ordine a electronegavității grupei metilenice :



a *b* *c*

Scăderea electronegativității este determinată de micșorarea sarcinii pozitive de la carbonul grupei carbonilice, ca rezultat al creșterii efectului inductiv al grupelor OH din acizi și NH_2 din amide, față de cel al grupei oxialchilice din esteri. Trebuie remarcat faptul că asupra electronegativității carbonului metilenic exercită o influență și radicalul oxiaril sulfonamidat, aceeași pentru toți derivații fenoxiacetici nesubstituiți în nucleul aromat.

Prin introducerea în ciclul benzenic a substituenţilor se constată o deplasare a semnalului protonilor metilenici H_c spre cîmpuri magnetice de joasă frecvenţă, comparativ cu semnalul derivaţilor nesubstituiţi. Această deplasare este determinată de poziţia şi natura substituenţilor, fiind maximă la produşii cu clorul în poziţia *orto* faţă de gruparea metoxicarboxilică, fapt ce se explică prin influenţa efectului inductiv al substituentului asupra extinderii conjugării în gruparea oxiarilică sulfonamidată. Protonii aromatici ai derivaţilor fenoxiacetici sulfonamidaţi aflîndu-se sub influenţa grupei metoxicarboxilice şi grupei sulfonamidice vor avea semnalul deplasat faţă de semnalul protonilor aromatici ai benzenului ($\sigma = 7{,}27$ ppm) nesubstituit [4]...[6]. Astfel, gruparea metoxicarboxilică, donoare de electroni, produce deplasarea semnalului protonilor H_a spre cîmpuri magnetice de frecvenţe mai înalte, iar gruparea sulfonamidică, acceptoare de electroni, produce deplasarea semnalului protonilor H_b spre cîmpuri de joasă frecvenţă. Avînd un nucleu aromat disubstituit în poziţia *para* protonii aromatici aparţin sistemului A_2B_2.

Protonii fenilici din poziţia *orto* interacţionează foarte puternic avînd constanta de cuplare de 9 Hz, în timp ce interacţiunea protonilor din poziţia *para* este aproape imperceptibilă, iar la protonii aflaţi în poziţia *meta* se remarcă o slabă interacţiune (constanta de cuplare este de 2,2 Hz).

Introducerea substituenţilor ($-CH_3$, OCH_3, Cl) în molecula acizilor fenoxiacetici sulfonamidaţi produce deplasarea semnalului protonilor aromatici spre cîmpuri de frecvenţă mai înaltă, deplasarea fiind produsă de ecranarea locală diamagnetică a substituentului introdus.

Ţinînd seama de deplasarea semnalului protonilor aromatici şi de schimbările acestor semnale s-a stabilit corect poziţia substituenţilor din nucleu.

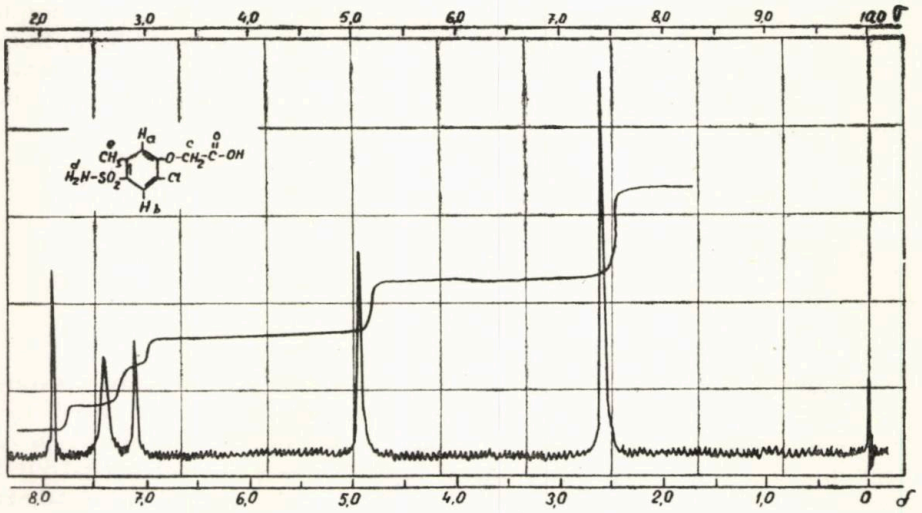
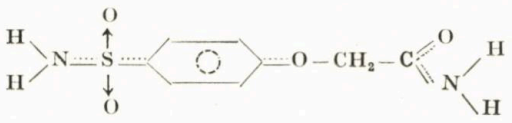


Fig. 2. — Spectrul RMN al acidului 2-clor-5-metil-4-sulfonamido-fenoxiacetic.

Datorită extinderii conjugării C—N din amide și legătura S—N din sulfonamidă capătă într-o anumită măsură caracter de legătură dublă,



ceea ce explică apariția, în spectrul RMN, a semnalului mai larg. Faptul că nu apar două semnale demonstrează că între cei doi protoni are loc un schimb rapid. Ținînd seama de faptul că structurile grupărilor amidice și sulfonamidice sînt asemănătoare, este posibil ca valorile deplasărilor semnalelor protonilor amidici H_c și sulfonamidici H_d, prezentate în tabel, să fie inversate.

La unii derivați sulfonamidați, de exemplu acidul 2-clor-5-metil-4-sulfonamido-fenoxiacetic (fig. 2), protonii sulfonamidici, datorită schimbului foarte rapid, dau un singur semnal ascuțit, la 7,40 ppm. Celelalte semnale sînt date de protonii metilici la 2,60 ppm, de protonii metilenici la 4,92 ppm și de protonii aromatici la 7,10 și respectiv 7,90 ppm.

4. Concluzii

Din analiza spectrelor RMN se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Poziția, intensitatea și caracteristicile scindării semnalului protonilor au permis stabilirea pozițiilor substituenților în nucleul aromat, interacțiunea dintre substituent și nucleul aromat precum și influența substituentului asupra deplasărilor chimice.

2. Poziția semnalului protonilor metilenici din catena laterală este influențată de structura acesteia precum și de natura și poziția substituenților în nucleul aromat.

3. Semnalul protonilor sulfonamidici apare într-o singură bandă, a cărei lățime depinde de viteza de schimb protonic.

4. Poziția semnalului protonilor aromatici este determinată de natura și poziția substituenților.

5. Nu se remarcă interacțiunea protonilor aromatici din poziția *para*.

6. S-au analizat un număr de 38 spectre RMN.

Primită la 24 februarie 1972

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de industrii organice

BIBLIOGRAFIE

1. Botez Gh., Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, X(XIV), *3—4*, 139 (1964).
2. Botez Gh., Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, XIII(XVII), *1—2*, 257 (1967).
3. Botez Gh., Oniscu C., Merică E., Gorea C., Bul. Inst. polit. Iași, XV(XIX), *1—2*, 243 (1969).

4. Bible R H., *Interpretation of NMR Spectra.* New-York, 1965.
5. Ионин Б. И., *ЯМР спектроскопия в органической хитии.* Изд. „Химия", Ленинград, 1967.
6. Dyer J. R., *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques.* Dunod, Paris, 1967.

SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES DÉRIVÉS ARIL-OXYALKIL-CARBOXILIQUES SULFONAMIDÉS

Note I

Spectres RMN des dérivés sulfonamidés provenus des acides phénoxyacétiques

On a étudié la structure des dérivés phenoxyacétiques sulfonamidés à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Par l'analyse d'un nombre de 38 spectres RMN résultent les conclusions suivantes:

a) La position, l'intensité et les caractéristiques de la scission des signaux des protons ont permis la stabilisation des positions des substituants dans le noyau aromatique.

b) Les signaux des protons sulphonamidiques apparaissent sur une seule bande dont la largeur est fonction de la vitesse de changement protonique.

c) La position du signal des protons aromatiques est déterminée par la nature et a position des substituants.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D. 547.497.1

RÉACTIONS DES HYDRAZIDES DES ACIDES AMINO-BENZOÏQUES

PAR

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIŢĂ et SUZI STEINBERG

1. Introduction

Les dérivés 1-acylés de la thiosemicarbazide présentent un intérêt spécial dû à la facilité de la cyclisation pour former des composés hétérocycliques, faisant partie de la classe des 5-mercapto-triazoles ou arylaminothiadiazoles.

Dans quelques recherches antérieures [1]...[3] on a réalisé la synthèse des 1-acylthiosemicarbazides de différents types, dont la structure varie en fonction des hydrazides et des isothiocyanates employés.

Dans cette Note on présente une série de composés nouveaux, obtenus par l'addition des hydrazides des acides *m*- et *p*-acétyl-aminobenzoïques à l'isothiocyanate de phényle. On a acylé l'atome d'azote aminique dans le but de diriger la réaction d'addition seulement vers le groupement hydrazidique, en éliminant ainsi la possibilité de réaction entre le groupe aminé et les isothiocyanates, avec formation des dérivés de thiourée.

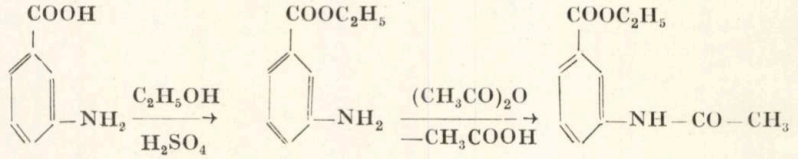
La réaction des hydrazides des acides acétylaminobenzoïques sous forme de clorhydrates et le sulfocyanure d'ammonium conduit aussi à des acylthiosemicarbazides non substituées en position 4.

Les 1-(acétylaminobenzoyl)-thiosemicarbazides synthétisées ont été transformées par cyclisation en milieu alcalin en des 5-mercapto-triazoles-3, 4-disubstitués, dérivés qui, selon les indications fournies par la littérature, présentent de multiples possibilités d'applications pratiques.

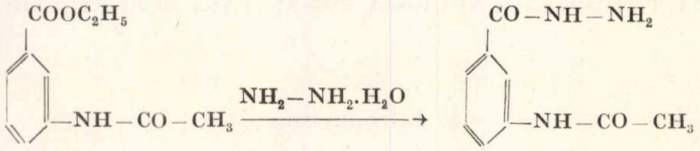
2. Résultats théoriques

Pour réaliser les synthèses mentionnées ci-dessus, il a été nécessaire de préparer d'abord les esters des acides *m*- et *p*-aminobenzoïques, substances de base pour la succéssion des phases intermédiaires dans la préparation des thyosemicarbazides.

L'ester éthylique de l'acide *m*-aminobenzoïque, préparé par refluxion de l'acide avec l'alcool éthylique en présence de H_2SO_4, a été soumis, avant sa transformation en hydrazide, à l'acylation au moyen de l'anhydride acétique, pour bloquer le groupe aminique :

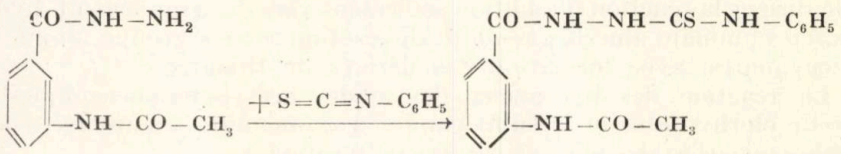


Le N-acétyl-*m*-aminobenzoate d'ethyle formé, porté à l'ébullition à reflux en présence de l'hydrate d'hydrazine a abouti à l'hydrazide de l'acide N-acétyl-*m*-aminobenzoïque (I) :



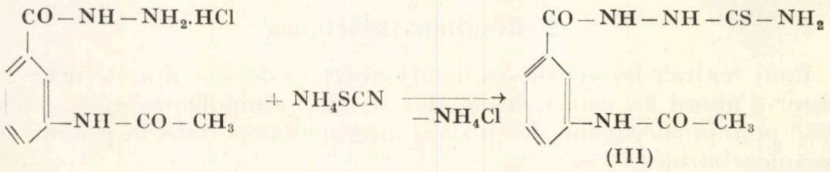
(I)

D'une manière analogue se déroulent les réactions avec l'ester éthylique de l'acide *p*-aminobenzoïque au cours de la préparation de la N-acétyl-*p*-aminobenzhydrazide. Avec les intermédiaires obtenus de la sorte on a passé à la synthèse des thiosemicarbazides. En traitant l'hydrazide de l'acide *m*-acétyl-aminobenzoïque avec l'isothiocyanate de phényle, en milieu d'alcool éthylique, on a préparé la 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazide (II) :



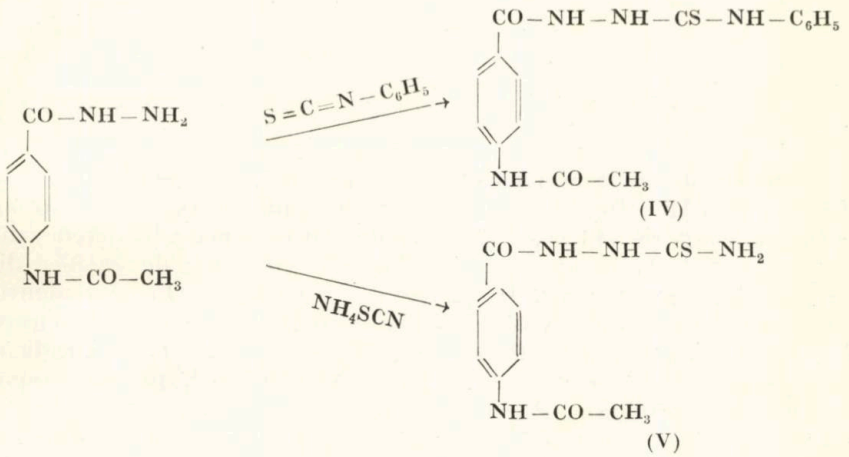
(II)

En suivant les indications de la littérature [4] concernant la synthèse des 1-aroyl-thiosemicarbazides non substituées en position 4, on a réalisé la synthèse de la 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide (III), obtenue de la même hydrazide sous forme de clorhydrate et le sulfocyanure d'ammonium :

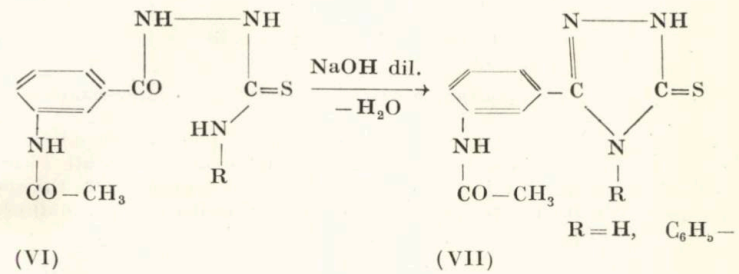


(III)

En appliquant le même traitement à l'hydrazide de l'acide *p*-acétylaminobenzoïque, on a obtenu les composés analogues (IV),(V) qui ont la structure :

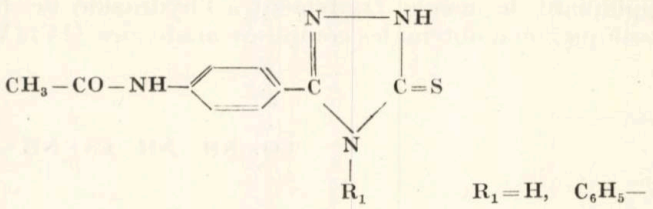


Les acétylamino-benzoyl-thiosemicarbazides obtenues ont été utilisées comme point de départ dans la préparation de quelques 3-(acétylaminophényl)-5-mercapto-1, 2, 4-triazoles résultés par la cyclodéshydration en présence du NaOH dilué [5]. En partant des 1- [*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazides ayant R = H et — C_6H_5 on a obtenu le 3-[*m*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1, 2, 4-triazole (VI) et son analogue 4-phényl-substitué (VII) :



(VI) (VII)

La même réaction de cyclisation en milieu alcalin, appliquée aux thiosemicarbazides *p*-substituées au radical phényl, nous a conduit au dérivé 3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1, 2, 4-triazole (VIII) et celui phényl substitué à l'atome N_4 (IX):



(IX)

La confirmation des réactions et des structures proposées ressort de l'étude des spectres IR (fig. 1...6). Les 1-acylthiosemicarbazides présentent les absorbtions caractéristiques des amides substituées grâce à l'existence du groupement CO—NH. La bande amide I, due à la vibration de valence du groupement C=O, apparaît à la fréquence de 1 680 cm^{-1}. On peut identifier la bande amide II, due à la vibration de déformation NH, dans la région 1 540 cm^{-1}, avec une moindre intensité. Le groupement carbonyle du radical acétylamino détermine l'apparition d'une bande à 1 650 cm^{-1}, qu'on retrouve dans le spectre des produits de cyclisation. Caractéristiques sont aussi les bandes de la région 3 050...3 550 cm^{-1}, dues aux vibrations de valence NH. En général ces bandes se déplacent vers des longueurs d'onde décroissantes, à cause des liaisons d'hydrogène intramoléculaires et apparaissent dans les intervalles 3 150...3 190, 3 240...3 280 et 3 320... 3 360 cm^{-1}.

Pour les dérivés de triazol-5-thione on constate la disparition de la bande amide I présente dans les spectres des thiosemicarbazides, ce qui constitue la preuve que la cyclisation a eu lieu. La bande due à la vibration de déformation NH apparaît toujours à la même fréquence de 1 580 cm^{-1}.

3. Partie expérimentale

3.1. 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazide

3,5 g hydrazide *m*-acylée, 2,44 g isothiocyanate de phényle, 40 ml alcool éthylique. À l'hydrazide partiellement dissoute dans l'alcool au chaud, on ajoute l'isothiocyanate. Après un bref intervalle de temps le mélange entre en dissolution et la thiosemicarbazide commence à séparer sous forme de cristaux blancs qu'on purifie de l'alcool dilué. P.f. 213°C. On obtient 5,4 g = 91%.

3.2. 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide

12,5 g chlorhydrate d'hydrazide acylée, 100 ml alcool, 12 g NH_4SCN. Lorsqu'on ajoute le sulfocyanure, le chlorhydrate de l'hydrazide, relativement difficilement soluble dans l'alcool, se dissout presque totalement et bientôt la thiosemicarbazide commence à séparer. On obtient 13,2 g produit. P.f. 221°C, η = 96%.

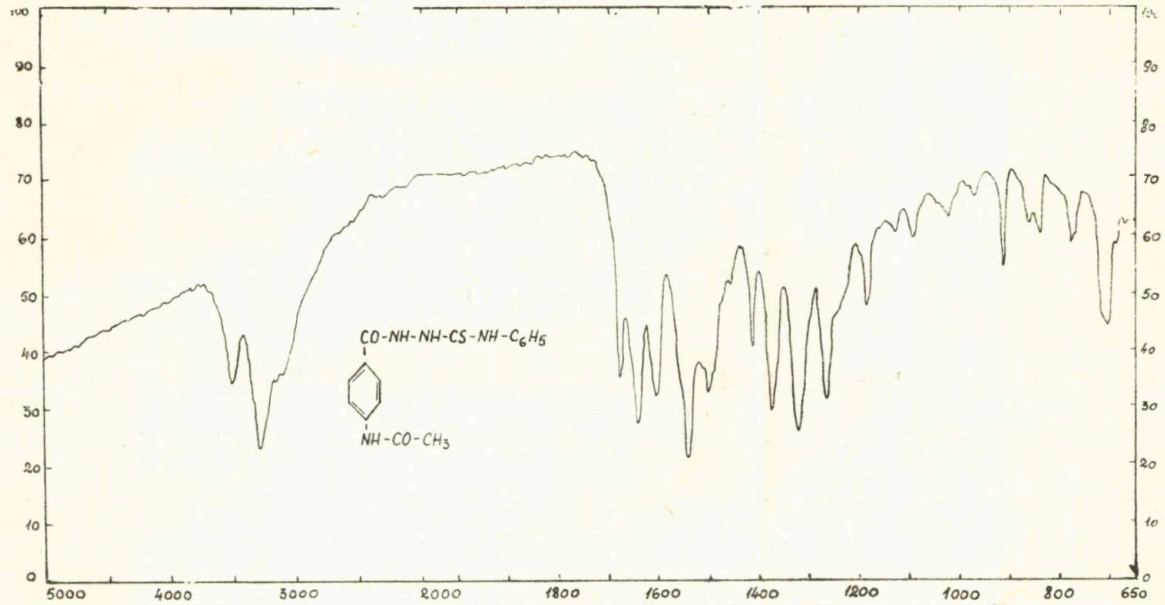


Fig. 1. — Spèctre IR de 1-[*p*-(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazide.

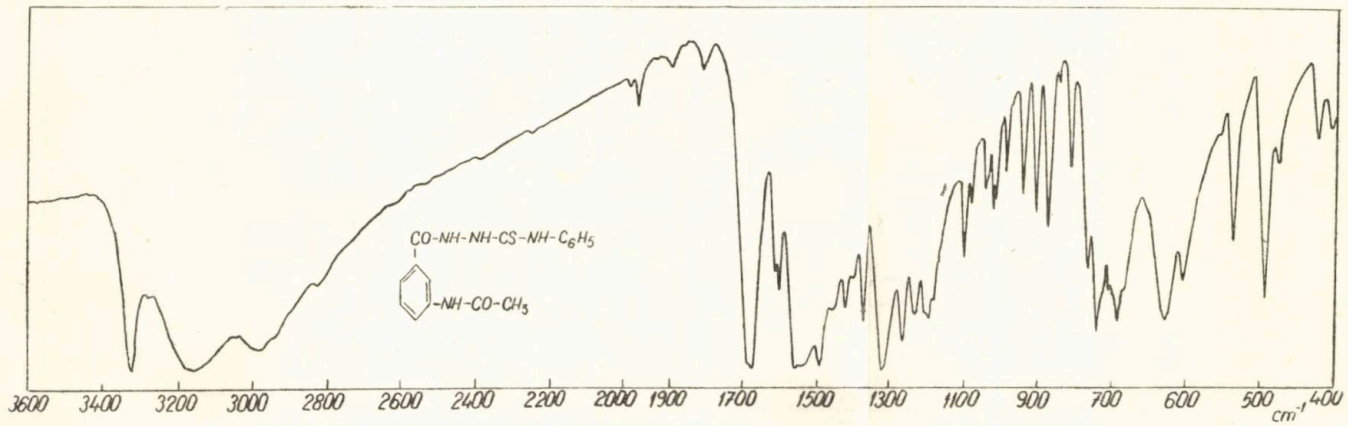


Fig. 2. — Spèctre IR de 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide.

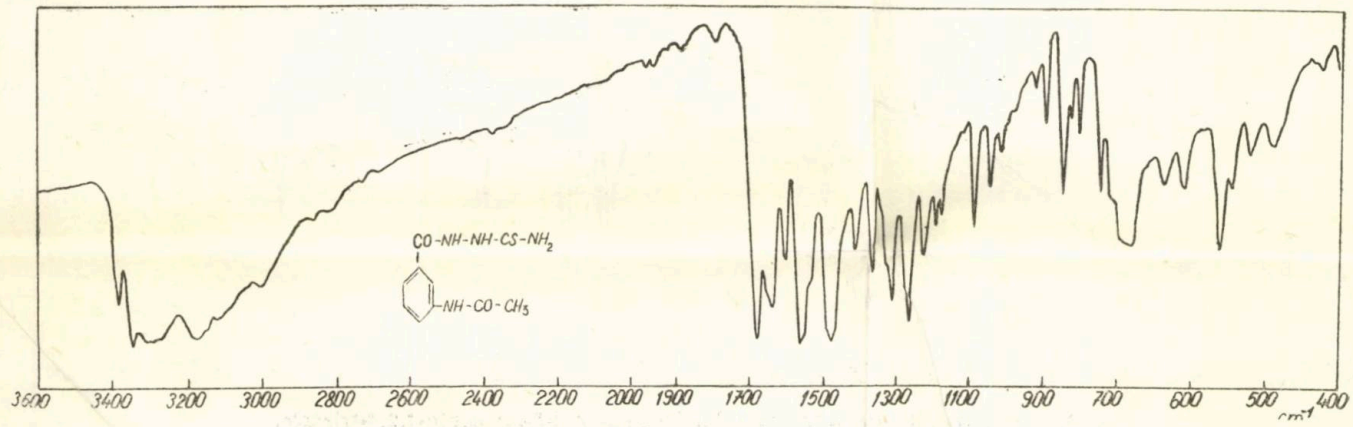


Fig. 3. — Spèctre IR de 1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide.

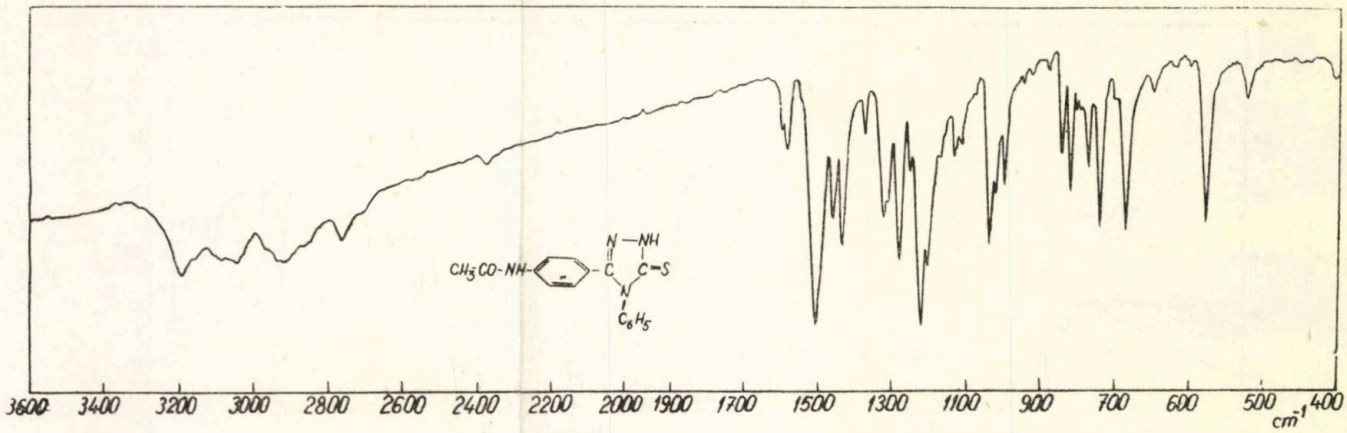


Fig. 4. — Spèctre IR de 3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-4-phényl-5-mercapto-1,2,4-triazole.

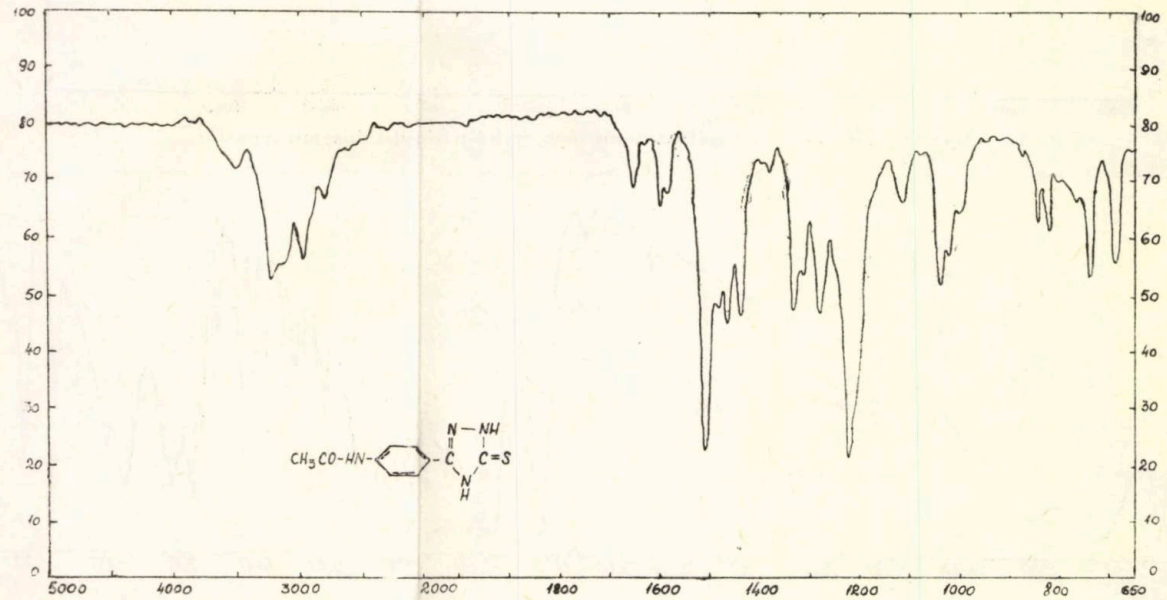


Fig. 5. — Spèctre IR de 3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1,2,4-triazole.

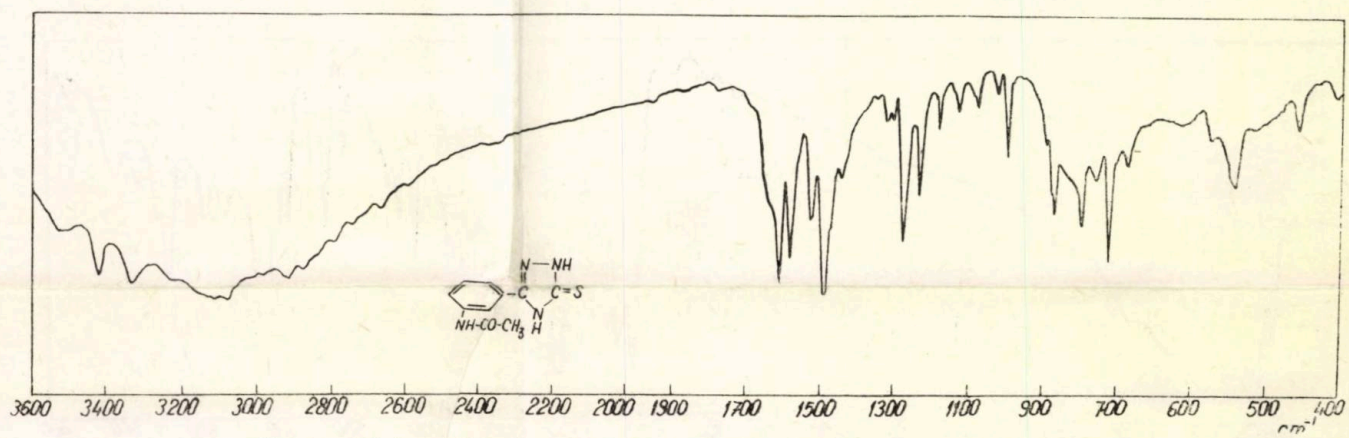


Fig. 6. — Spèctre IR de 3-[*m*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1,2,4-triazole.

3.3. 1-[*p*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide

15 g chlorhydrate d'hydrazide, 100 ml alcool, 15 g NH_4SCN. À la suspension chaude de chlorhydrate on ajoute le sulfocyanure. On observe d'abord la dissolution complète, après quoi, pendant une heure la thiosemicarbazide sépare. On obtient 13 g produit solide que l'on purifie de l'alcool. P.f. 226°C; $\eta = 78,8\%$.

3.4. 3-[*m*-(acétylamino)-phényl]-4-phényl-triazol-5-thione

2,6 g thiosemicarbazide, 30 ml NaOH dilué. On chauffe au bain-marie pendant une heure et on neutralise avec HCl dilué. La recristallisation se fait dans l'alcool dilué. P.f. 256°C.

3.5. 3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-4-phényl-triazol-5-thione

2,6 g thiosemicarbazide, 30 ml NaOH dilué. On chauffe au bain-marie pendant une heure, on neutralise avec du HCl dilué et on recristallise de l'alcool, contenant un peu d'eau. P.f. 284°C.

Le tableau 1 présente les dérivés synthétisés.

Tabléau 1

Dérivés synthétisés

Nr.	Produit préparé	Solvent recrist.	P.f. °C	Rendement %	N %	
					calculé	trouvé
I	Hydrazide de l'acide N-acétyl-*m*-aminobenzoïque	C_6H_6	210	95	21,76	21,82
II	1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazide	$C_2H_5OH + H_2O$	213	91	17,07	17,10
III	1-[*m*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide	C_2H_5OH	221	96	22,22	21,93
IV	1-[*p*-(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazide	$C_2H_5OH + H_2O$	144	61	17,07	17,05
V	1-[*p*-(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazide	C_2H_5OH	226	78,8	22,22	22,13
VI	3-[*m*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1,2,4-triazole	C_2H_5OH	261	75	23,93	24,02
VII	3-[*m*-(acétylamino)-phényl]-4-phényl-5-mercapto-1,2,4-triazole	$C_2H_5OH + H_2O$	256	69	18,06	18,10
VIII	3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-5-mercapto-1,2,4-triazole	$C_2H_5OH + H_2O$	284	72	23,93	24,11
IX	3-[*p*-(acétylamino)-phényl]-4-phényl-5-mercapto-1,2,4-triazole	$C_2H_5OH + H_2O$	270	80	18,06	18,18

4. Conclusions

1. En faisant réagir les hydrazides *meta*- et *para*-aminobenzoïques-N-acylées avec l'isothiocyanate de phényle, on a préparé des 1-[(acétylamino)-benzoyl]-4-phényl-thiosemicarbazides.

2. La cyclisation en présence de NaOH dilué conduit à des 3-[(acétylamino)-phényl]-4-phényl-1, 2, 4-triazol-5-thiones.

3. En faisant réagir les mêmes hydrazides avec le NH_4SCN on a obtenu des 1-[(acétylamino)-benzoyl]-thiosemicarbazides, qui en milieu alcalin se transforment par cyclisation en des 3-[(acétylaminophényl]-1, 2, 4-triazol-5-thiones *m*- et *p*-substituées au reste phényle.

4. À l'aide des spectres IR on a interprété la structure des composés synthétisés.

Reçue le 16 juin 1972

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique

BIBLIOGRAPHIE

1. Matei I., Comaniţă E., Bul. Inst. polit. Iaşi, XII(XVI), *1-2*, 189 (1966).
2. Comaniţă E., Tutoveanu M., Bul. Instit. polit. Iaşi, s.II, XV(XIX), *1-2*, 89 (1969).
3. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. II, XVII (XXI), *3-4*, 89 (1971).
4. Tamayo L., Alonso, M., Madronero B., Bull. Soc. Chim. France, 1020 (1962).
5. Fromm E., Trnka A., Liebigs Ann. Chem., 442, 150 (1924).

REACŢII ALE HIDRAZIDELOR ACIZILOR AMINOBENZOICI

(Rezumat)

S-au preparat o serie de noi tiosemicarbazide 4-substituite prin reacţia hidrazidelor *m*- şi *p*-aminobenzoice N-acilate cu izotiocianatul de fenil.

Ciclizarea lor în prezenţa NaOH diluat a condus la 3-[(acetilamino)-fenil]-4-fenil-1,2,4-triazol-5-tionă.

Din reacţia hidrazidelor de mai sus cu NH_4SCN s-au obţinut tiosemicarbazide nesubstituite, care în mediu alcalin ciclizează la mercaptotriazolii corespunzători.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C. Z. 547.558; 535.338

SPECTRE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ ALE DERIVAȚILOR ARIL-OXIALCHIL-CARBOXILICI SULFONAMIDAȚI

Nota II

SPECTRE RMN ALE DERIVAȚILOR SULFONAMIDAȚI PROVENIȚI DIN ACIZII α-FENOXIPROPIONICI și α-FENOXIBUTIRICI

DE

CORNELIU ONISCU și GH. BOTEZ

1. Introducere

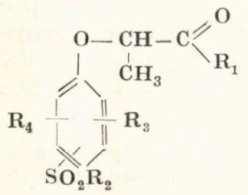
Metodele de obținere și caracteristicile fizico-chimice ale derivaților sulfonamidați ai acizilor α-fenoxipropionici și α-fenoxibutirici au constituit subiectul unor lucrări publicate anterior de autori [1]...[3].

În prezenta lucrare se propune precizarea structurii și interacțiunii substituenților în clasa derivaților sulfonamidați proveniți din acizii α-fenoxipropionici și α-fenoxibutirici.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară au fost trasate la laboratorul Sadtler—Philadelphia, (SUA),cu un aparat VARIAN A-60-A, folosind drept solvent dimetil sulfoxid deuterizat d_6.

2. Spectre RMN ale derivaților sulfonamidați ai acizilor α-fenoxipoprionici

Formula structurală generală a derivaților sulfonamidați ai acizilor α-fenoxipropionici studiați este următoarea :



$R_1 = -OC_2H_5, \quad -OH, \quad -NH-NH_2;$

$R_2 = -NH_2, \quad -N(CH_3)_2, \quad -N(C_2H_5)_2, \quad -N\langle\rangle O;$

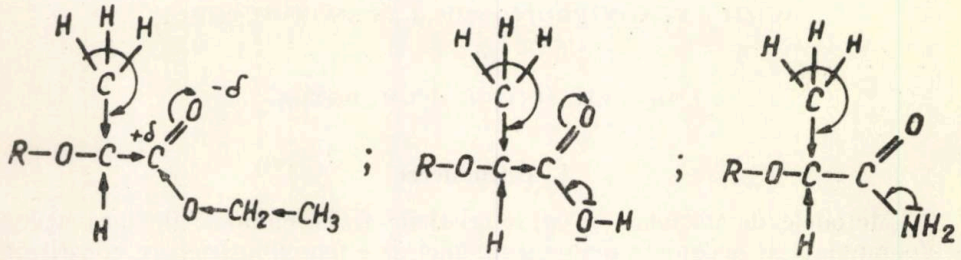
$R_3 = -H, \quad -CH_3, \quad -OCH_3, \quad -Cl;$

$R_4 = -H, \quad -CH_3, \quad CH(CH_3)_2.$

Poziția substituenților s-a putut stabili în funcție de valoarea deplasării semnalului protonilor, de caracteristicile scindării semnalului și de intensitatea acestuia. Poziția substituenților și principalele date obținute prin prelucrarea spectrelor RMN sînt înregistrate în tabelul 1.

Din analiza spectrelor RMN se constată că în catena laterală avînd un radical metil, interacțiunea dintre protonii H_c și H_d este de tipul AB_3, la care rotația protonilor radicalului CH_3-C-H în jurul legăturii C—C fiind liberă, cele trei componente de cuplare au o aceeași valoare medie iar spectrul este determinat numai de raportul $J_{cd}/\Delta\nu_{cd} = 0{,}035$. Semnalul protonilor grupei metil este scindat în cuadriplet iar cel al grupei metin, într-un dublet.

Poziția centrului acestor semnale este funcție de structura catenei laterale, fiind deplasat spre cîmpuri magnetice de joasă frecvență în cazul esterilor și spre cîmpuri magnetice de frecvențe mai ridicate în cazul acizilor și amidelor:



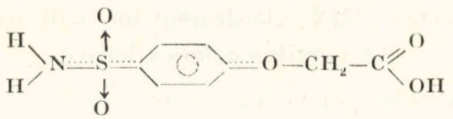
Scăderea electronegativității este mai pronunțată la gruparea metinică și este determinată de creșterea efectului inductiv al grupelor OH din acizi și NH_2 din amide față de gruparea oxialchilică din esteri.

De asemenea substituenții din nucleul aromat produc, datorită ecranării locale diamagnetice, o deplasare redusă a semnalului protonului metilic spre cîmpuri de frecvențe mai înalte.

Protonii aromatici ai derivaților sulfonamidați ai acizilor α-fenoxipropionici nesubstituiți aparțin sistemului A_2B_2. Pentru protonii din poziția *orto* se constată o puternică interacțiune iar constanta de cuplare este de 9 Hz. Interacțiunea protonilor din poziția *meta* este foarte slabă, iar cea a protonilor din poziția *para* nu este remarcată în condițiile în care au fost obținute spectrele.

Poziția semnalului protonilor aromatici este influențată de natura substituentului, fiind deplasată spre stînga comparativ cu semnalul protonilor benzenului ($\delta = 7{,}27$ ppm) [4]...[6], pentru protonii vecini grupelor acceptoare de electroni și deplasați spre dreapta pentru protonii vecini grupelor donoare de electroni. În funcție de aceste deplasări s-a stabilit poziția substituenților așa cum se indică în tabelul 1.

Datorită faptului că în structura derivaților sulfonamidați ai acizilor fenoxiacetici există o conjugare extinsă și asupra grupării sulfonamidice, legătura S—N capătă parțial caracter de legătură dublă:



Acest fapt ar trebui să determine pentru protonii amidici semnale diferite sau un semnal mai larg. Dar, din analiza spectrelor rezultă că protonii sulfonamidați dau un singur semnal ascuțit, ceea ce dovedește că între ei are loc un schimb foarte rapid.

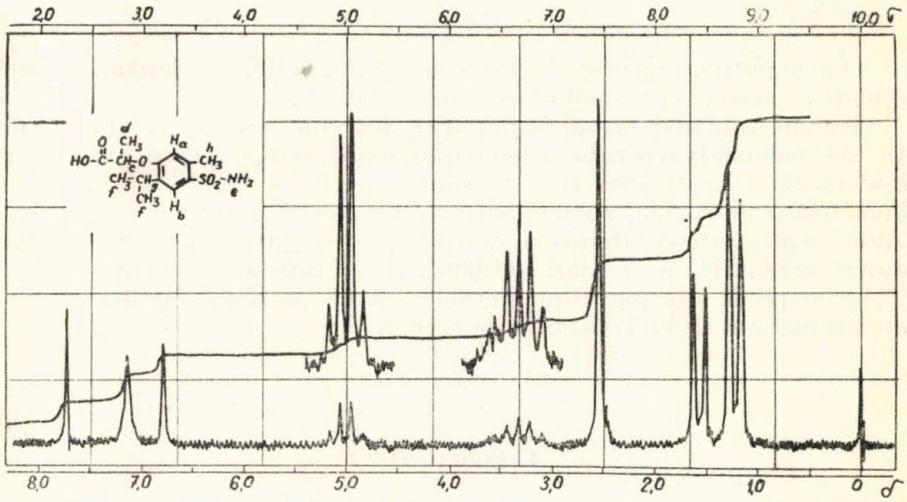
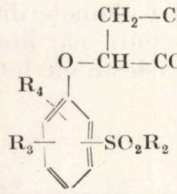


Fig. 1. — Spectrul RMN al acidului
2-izopropil-5-metil-4-sulfonamido-α-fenoxipropionic.

Cu titlu de exemplu se examinează spectrul RMN al acidului 2-izopropil-5-metil-4-sulfonamido-α-fenoxipropionic, redat în fig. 1. În structura acestui acid protonii radicalului izopropil aparțin sistemului AB_3, avînd semnalul protonilor metilici H_7 scindat în dublet care apare la 1,23 ppm, iar semnalul protonului metinic H_g scindat în cuadriplet cu centrul la 3,31 ppm. În spectru mai apare semnalul protonilor metilici H_d din catena laterală la 1,58 ppm și semnalul protonului metinic H_c scindat în cuadriplet cu centrul la 5,00 ppm, iar semnalul protonilor metilici H_h apare nescindat la 2,56 ppm. Pentru a constata cui aparțin semnalele de la 6,79 ppm, 7,12 ppm și 7,71 ppm s-a trasat curba integrală cu ajutorul căreia s-a stabilit că protonii sulfonamidici au semnalul la 7,12 ppm iar celelalte două semnale aparțin protonilor aromatici.

3. Spectre RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxibutirici

Structura generală a derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxibutirici studiaţi este următoarea :



$R_1 = -OH, \quad -NH-NH_2;$

$R_2 = -NH_2, \quad -N(CH_3)_2, \quad -N(C_2H_5)_2; \quad -N\langle\rangle O;$

$R_3 = -H, \quad -CH_3, \quad -Cl; \quad R_4 = -H, \quad -CH_3, \quad -Cl.$

Datele obţinute prin prelucrarea spectrelor RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxibutirici sînt redate în tabelul 2.

Trebuie subliniat faptul că nu apar diferenţe prea mari faţă de derivaţii sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxipropionici, ceea ce permite extinderea consideraţiilor făcute mai sus şi asupra spectrelor RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxibutirici. De asemenea trebuie să se observe că avînd o altă catenă laterală se remarcă pe de o parte interacţiunea dintre protonii metilici H_e şi protonii metilenici H_d cu constanta de cuplare $J_{ed} = 7$ Hz, iar pe de altă parte interacţiunea dintre protonii metilenici H_d şi protonul metinic H_c cu constanta de cuplare $J_{cd} = 7$ Hz.

4. Concluzii

Din analiza spectrelor RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxipropionici şi α-fenoxibutirici se desprind următoarele concluzii :

1. Stabilirea poziţiei substituenţilor din nucleul aromat, interacţiunea dintre nucleul aromat şi substituent s-a realizat în funcţie de poziţia, intensitatea şi caracteristicile scindării semnalului protonilor.

2. Semnalul protonilor sulfonamidici apare într-un singur semnal, de formă ascuţită, fapt ce demonstrează rapiditatea schimbului între cei doi protoni.

3. Poziţia semnalului protonilor aromatici este determinată de natura substituenţilor.

4. Nu se remarcă o interacţiune a protonilor aflaţi în poziţie *para* unul faţă de celălalt.

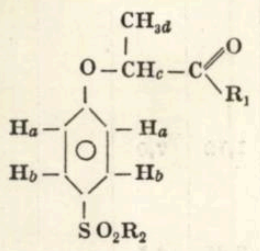
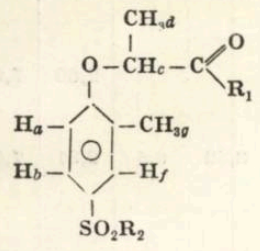
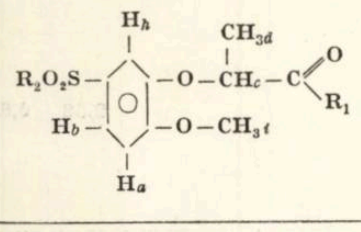
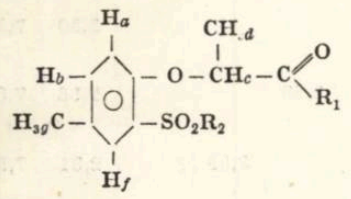
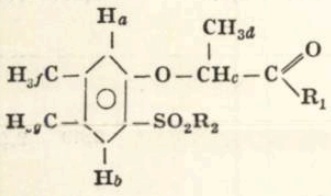
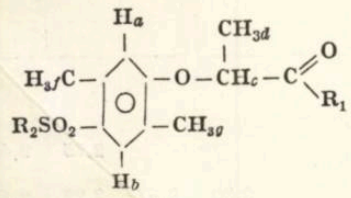
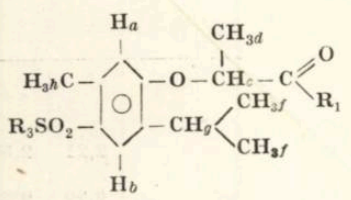
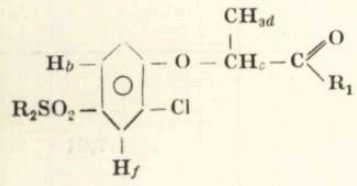
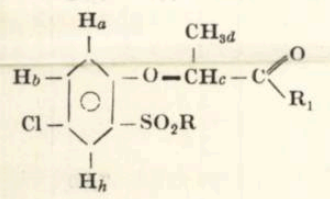
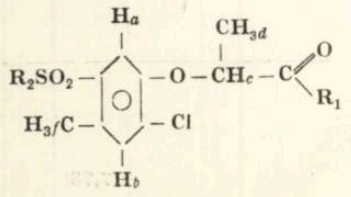
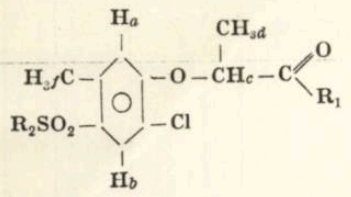
5. Au fost analizate un număr de 42 spectre.

Primită la 24 februarie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de industrii organice

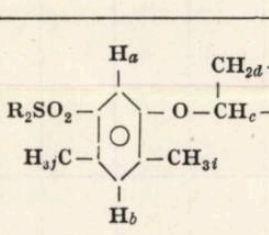
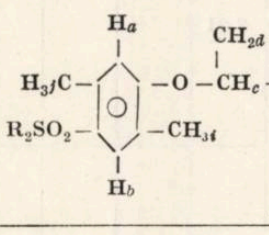
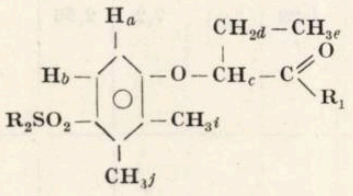
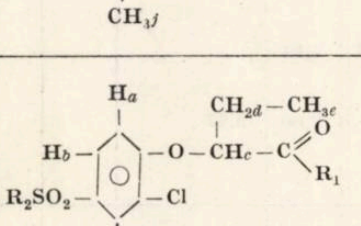
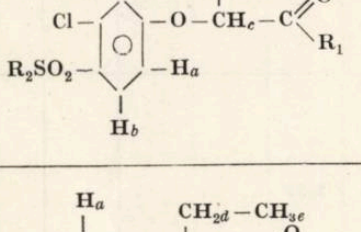
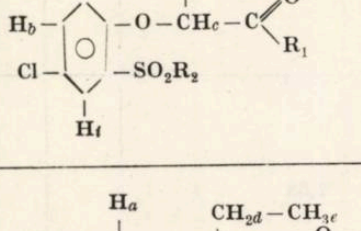
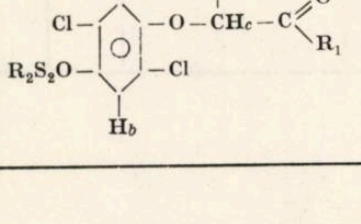
Tabelul 1

Spectre RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxipropionici

Formula structurală generală	Nr. comp.	R_1	R_2	H_a ppm	H_b ppm	J_{ab} Hz	H_c ppm	H_d ppm	J_{cd} Hz	H_e ppm	H_f ppm	H_g ppm	J_{fg} Hz	H_h ppm	H_i ppm
	1	$-O-CH_{2f}-CH_{3g}$	$-NH_{2e}$	7,05	7,82	9,0	5,03	1,58	7,2	7,14	4,16	1,20	7,0		
	2	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,06	7,79	9,0	4,99	1,57	7,2	7,18					
	3	$-NH_f-NH_{2g}$	$-NH_{2e}$	7,08	7,74	9,0	4,83	1,48	7,2	7,19	9,40	3,41			
	4	$-OH$	$-N(CH_{2f}-CH_{3g})_2$	6,98	7,71	9,0	4,87	1,70	7,2		3,22	1,13	7,0		
	5	$-OH$	$-N(CH_{2f}-CH_{3g})_2O$	7,11	7,70	9,0	5,02	1,59	7,2		2,88	3,62	6,5		
	6	$-OH$	$-NH_{2e}$	6,92	7,60	9,0	4,94	1,58	7,2	7,10	7,68	2,27			
	7	$-OH$	$-N(CH_{3h})_2$	6,94	7,68	9,0	4,93	1,59	7,2		7,69	2,30		2,69	
	8	$-O-CH_{2f}-CH_{3g}$	$-NH_{2e}$	7,16	7,66	9,0	5,02	1,56	7,2	7,14				7,32	3,85
	9	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,15	7,46	9,0	4,79	1,55	7,2	7,15				7,31	3,88
	10	$-OH$	$-OH$	7,37	7,07	9,0	5,08	1,60	7,2	7,08	7,61	2,30			
	11	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,02	7,52		5,09	1,60	7,2	6,87	2,21	2,28			
	12	$-OH$	$-NH_{2e}$	6,79	7,67	—	4,95	1,56	7,2	7,11	2,52	2,21			
	13	$-OH$	$-NH_{2e}$	6,79	7,71	—	5,00	1,58	7,2	7,12	1,23	3,31	7,2	2,56	
	14	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,19	7,80	9,0	5,11	1,62	7,2	7,35	7,91				
	15	$-OH$	$-N(CH_{3g})_2$	7,24	7,74	9,0	5,12	1,62	7,2	—	7,80	2,67			
	16	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,13	7,68	9,0	5,08	1,62	7,2	7,20	—	—			
	17	$-OH$	$-N(CH_{2f}-CH_{3g})_2$	7,11	7,64	9,0	5,09	1,61	7,2	—	3,33	1,09	7,2	7,82	
	18	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,45	7,51	9,0	4,90	1,59	7,2	7,25	2,52				
	19	$-OH$	$-NH_{2e}$	7,04	7,89	9,0	5,12	1,60	7,2	7,39	2,58				

Tabelul 2

Spectre RMN ale derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor α-fenoxibutirici

Formula structurală generală	Nr. comp.	R_1	R_2	H_a ppm	H_b ppm	J_{ab} Hz	H_c ppm	H_d ppm	J_{cd} Hz	H_e ppm	J_{de} Hz	H_f ppm	H_g ppm	H_h ppm	J_{gh} Hz	H_i ppm	H_j ppm
	20	–OH	$-NH_{2f}$	7,07	7,78	9,0	4,80	1,95	7,0	1,03	7,0	7,18					
	21	–OH	$-N(CH_{3g})_2$	7,13	7,70	9,0	4,84	1,99	7,0	1,03	7,0		2,62				
	22	–OH	$-N(CH_{2g}-CH_{3h})_2$	6,98	7,71	9,0	4,68	2,05	7,0	1,09	7,0		3,20	1,12	7,0		
	23	–OH	$-N(CH_{2g}-CH_{2h})_2O$	7,12	7,69	9,0	4,85	1,97	7,0	1,02	7,0		2,86	3,65	6,5		
	24	–OH	$-NH_{2f}$	6,90	7,61	9,0	4,81	1,98	7,0	1,04	7,0	7,11				2,30	7,69
	25	–OH	$-N(CH_{2g}-CH_{2h})_2O$	7,01	7,54	9,0	4,86	1,99	7,0	1,05	7,0		2,85	3,62	6,5	2,31	7,68
	26	–OH	$-NH_{2f}$	6,82	7,78	9,0	4,78	1,92	7,0	1,00	7,0	7,16				2,58	6,89
	27	–OH	$-NH_{2f}$	7,03	7,32	9,0	5,01	2,00	7,0	1,00	7,0	6,87				2,30	7,59
	28	–OH	$-N(CH_{3g})_2$	6,91	7,34	9,0	4,85	2,13	7,0	1,12	7,0		2,88			2,36	7,69
	29	$-NH-NH_{2h}$	$-NH_{2f}$	7,06	7,38	9,0	4,83	1,92	7,0	0,98	7,0	7,10		3,58		2,31	7,59
	30	$-NH-NH_{2h}$	$-N(CH_{3g})_2$	6,98	7,33	9,0	4,92	2,09	7,0	1,03	7,0		2,88	3,63		2,35	7,68
	31	–OH	$-NH_{2f}$	7,15	7,24		4,85	1,90	7,0	1,07	7,0					2,30	2,52
	32	–OH	$-N(CH_{3g})_2$	7,10	7,22		4,65	1,97	7,0	1,00	7,0	7,14	2,71			2,27	2,48
	33	–OH	$-NH_{2f}$	6,75	7,69	9,0	4,81	1,98	7,0	1,04	7,0	7,10				2,75	2,47
	34	$-NH_g-NH_{2h}$	$-NH_{2f}$	6,77	7,65	9,0	4,64	1,89	7,0	0,98	7,0	7,12		9,30	3,67	2,27	2,54
	35	–OH	$-NH_{2f}$	6,74	7,70	9,0	4,78	1,98	7,0	1,03	7,0	7,17				2,21	2,53
	36	$-NH_g-NH_{2h}$	$-NH_{2f}$	6,76	7,69	9,0	4,60	1,90	7,0	0,98	7,0	7,19	9,31	3,65		2,22	2,53
	37	–OH	$-NH_{2f}$	7,18	7,79	9,0	4,98	2,01	7,0	1,08	7,0	7,36				7,91	
	38	–OH	$-N(CH_{2g}-CH_{3h})_2$	7,18	7,74	9,0	4,98	2,00	7,0	1,06	7,0		3,19	1,06	7,1	7,82	
	39	–OH	$-NH_{2f}$	7,08	7,92	9,0	5,04	1,21	7,0	1,00	7,0	7,43				7,20	
	40	–OH	$-NH_{2f}$	7,20	7,66	9,0	5,10	2,07	7,0	1,03	7,0	7,48				7,78	
	41	–OH	$-NH_{2f}$	7,29	8,01	9,0	5,11	2,00	7,0	1,04	7,0	7,61					
	42	–OH	$-N(CH_{2g}-CH_{3h})_2$	7,20	7,92	9,0	5,14	2,01	7,0	1,08	7,0		3,32	1,10	7,1		

BIBLIOGRAFIE

1. Oniscu C., Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, XV (XIX), *3–4*, 63(1969).
2. Botez Gh., Oniscu C., Merică E., Gorea C., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, XVI (XX), *1–2*, 161 (1970).
3. Botez Gh., Oniscu C., Gorea C., Merică E., Bul. Inst. polit. Iași, XIII (XVII) *1–2*, 257(1967).
4. Bible R. H., *Interpretation of NMR Spectra.* New-York, 1965.
5. Ионин Б. И., *ЯМР спектроскопия в органической химии.* Изд. „Химя", Ленинград, 1967.
6. Dyer J. R., *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques.* Dunod, Paris, 1967.

SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES DÉRIVÉS ARIL-OXYALKIL - CARBOXILIQUES SULFONAMIDÉS

Note II

Spectres RMN des dérivés sulfonamidés provenus des acides α-phénoxypropioniques et α-phénoxybutiriques

On analyse 42 spectres RMN des dérivés sulfonamidés des acides α-phénoxypropioniques et α-phénoxybutiriques en arrivant aux conclusions suivantes :

a) La position des substituants est déterminée par la position, l'intensité et les caractéristiques de la scission des signaux des protons.

b) Le signal des protons sulfonamidiques apparaît dans un seul signal aigu, ce qui prouve la rapidité de l'échange entre les deux protons.

c) Dans le noyau aromatique on ne remarque pas l'interaction des protons situés dans la position *para*.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

D. K. 547.497.1

NEUE DERIVATE DER β-NAPHTOXYESSIGSÄURE

VON

MARIA TUTOVEANU, ANCA KASPER und SUZI STEINBERG

1. Einleitung

Der Zweck dieser Arbeit ist die Erhaltung neuer Thiosemikarbazide und Semikarbazide durch die Reaktion des Hydrazids der β-Naphtoxyessigsäure mit Isothiozyanaten bzw. Isozyanaten. Diese Stoffe dienten weiter zur Synthese einiger heterozyklischer Derivate der 1, 2, 4-Triazol Klasse, die sich durch ihre Anwendung in der Praxis als interessant erwiesen haben.

Die Aryloxyessigsäuren sowie ihre Derivate gewannen in letzter Zeit an Bedeutung durch ihre wichtigen Anwendungsmöglichkeiten in der Landwirtschaft als Herbizide und Wachstumsstimulatoren.

Wir betrachten es als interessant zu verfolgen in welcher Richtung das aryloxyazetyl Radikal asoziiert mit dem Thiosemikarbazidmolekül ihr Wirken beeinflusst wobei die Verwendung der Thiosemikarbazidderivate in der Chemotherapie der Tuberkulose bekannt ist und mit Erfolg verwendet wird.

In vorherigen Forschungen [1] die in unserem Laboratorium durchgeführt worden sind, wurde eine Reihe von Thiosemikarbaziden synthetisiert. Es wurde von den Hydraziden der Phenoxy-, 2,4-Dichlor-phenoxy- und 2,4,5-Trichlor-phenoxy-essigsäuren durch die allgemeine Reaktion der entsprechenden Hydrazide mit den Izozyanaten ausgegangen:

$$R-CO-NH-NH_2 + S=C=N-R \rightarrow R-CO-NH-NH-CS-NH-R$$

Diese Reaktionen lassen sich leicht durchführen Dank dem relativ basischen Charakter der Hydrazide sowie der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs und der bedeutenden Reaktivität der Isozyanaten auf Grund der ungesättigten —N=C=S— Gruppe, deren Struktur die Existenz folgender elektronischer Grenzformen aufweisen:

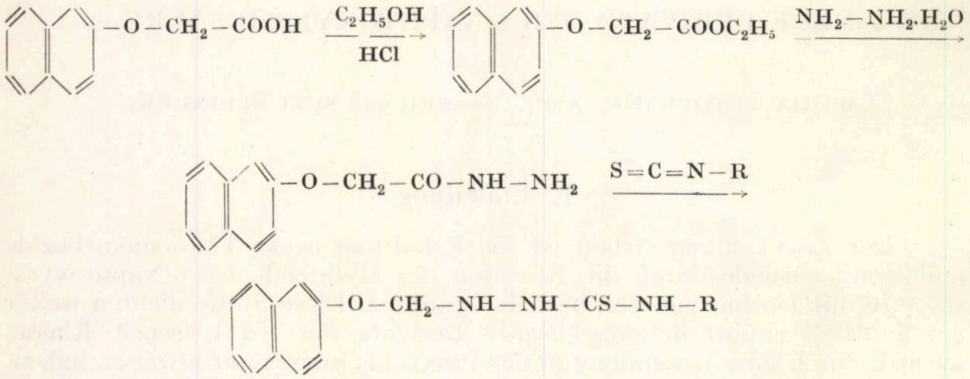
$$R-\ddot{N}=\overset{(+)}{C}-\ddot{S}:^{(-)} \longleftrightarrow R-\ddot{N}=C=\ddot{S} \longleftrightarrow R\_\ddot{N}^{(-)}-\overset{(+)}{C}=\ddot{S}$$

Diese Struktur erläutert die leichte nukleophile Addition der Hydrazide. Der Wasserstoff fixiert sich an den Stickstoff während sich das Übriggebliebene an den stark elektrophilen Kohlenstoff addiert.

Demzufolge haben wir die Erhaltung solcher neuen Stoffe vorgenommen die die Chemie derjenigen Produkte vervollständigt die auch biologische Wirkung haben könnten.

2. Ergebnisse und Besprechung

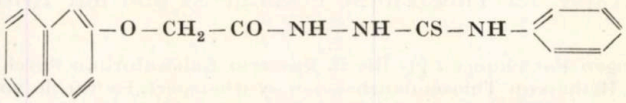
Wir haben die in der Position 4-substituierten-1-Naphtoxyazetyl-thiosemikarbazide durch die Reaktion des β-Naphtoxyessigsäure-hydrazids mit Isozyanaten nach dem allgemeinen Reaktionsschema:



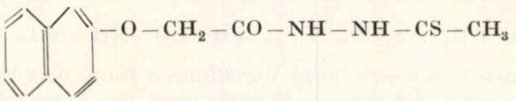
hergestellt.

Der Hydrazidsuspension wird eine äquivalente Isothiozyanatmenge hinzugefügt. Nach einer kurzen Erwärmung bildet das Hydrazid eine Lösung und bald erfolgt eine Absonderung des Thiosemikarbazids.

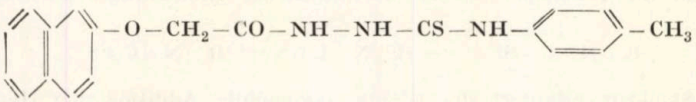
Auf diese Art wurden folgende Thiosemikarbazide synthetisiert:



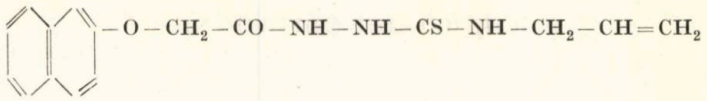
1-Naphtoxyazetyl-4-phenyl-thiosemikarbazid



1-Naphtoxyazetyl-4-methyl-thiosemikarbazid



1-Naphtoxyazetyl-4-(p-tolyl)-thiosemikarbazid

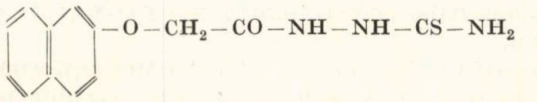


1-Naphtoxyazetyl-4-allyl-thiosemikarbazid

Ebenfalls einem aus der Fachliteratur entnommenen Hinweis [4] über die Möglichkeit der Erhaltung von der in Position 4 nichtsubstituierten 1-azyl-Thiosemikarbazide folgend, stellten wir ein Produkt in der Chlorhydratform, durch die Behandlung des Hydrazides der β-Naphtoxyessigsäure mit NH_4SCN nach folgender Reaktion:

$$R-CO-NH-NH_2 . HCl + NH_4SCN \rightarrow R-CO-NH-NH-CS-NH_2$$

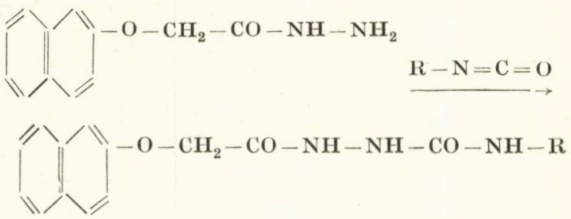
her und es wurde folgende Verbindung erhalten:



Es wurde in Äthylalkohol-Medium bei NH_4SCN Überschuss gearbeitet.

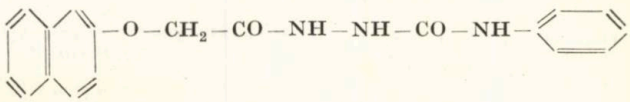
Die synthetisierten Azylthiosemikarbazide sind weisse kristalline Stoffe schwer löslich in Wasser und in den meisten nichtpolaren Lösungsmitteln, dagegen löslich in Methyl- und Äthylalkohol anhand deren sie auch gereinigt wurden.

Um die Spektren der hergestellten Thiosemikarbazide mit denen der entsprechenden karbonylischen Derivate vergleichen zu können wurden sie durch eine ähnliche Reaktion in Gegenwart von Phenyl- und α-Naphtyl-isozyanaten die 4-substituierten 1-Naphtoxyazetyl-semikarbazide synthetisiert:

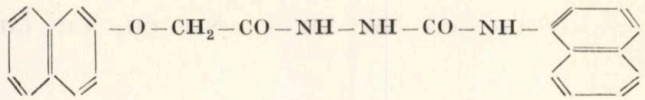


Die Addition der Isozyanate an das Naphtoxyessigsäure-hydrazid erfolgt in kurzer Zeit, wenn man als Reaktionsmedium wasserfreies Benzol verwendet.

Auf diese Weise erhielten wir folgende Semikarbazide:



1-Naphtoxyazetyl-4-phenyl-semikarbazid



1-Naphtoxyazetyl-4-α-naphtyl-semikarbazid

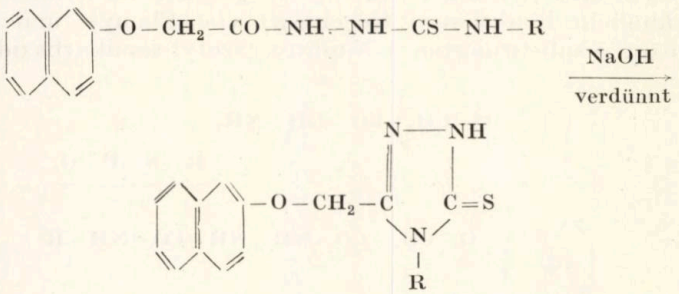
Die Semikarbazide sind ebenfalls weisse Stoffe mit kristalinem Aussehen schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und haben höhere Schmelzpunkte als die analogen Thiosemikarbazide.

Die in Position 4-substituierten und nicht substituierten 1-naphtoxyazetyl-Semikarbazide dienten weiter zur Herstellung einiger 5-Merkapto-1,2,4-triazole nach der bekannten Zyklisierungsreaktion [5], [6], die im verdünntem NaOH stattfindet.

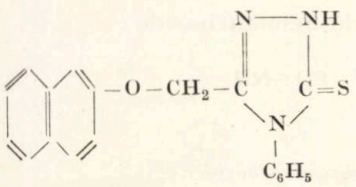
Einige Informationen aus der Fachliteratur über die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen regten uns an weitere Forschungen durchzuführen.

Die 3,4-disubstituierten Derivate des 5-Merkapto-triazols, mit verschiedenen therapeutischen Anwendungen wie : beruhigende, hypnotische, diuretische [7], [8] Wirkungen sind schon bekannt; einige Derivate haben herbizide und fungizide Wirkung und andere wieder werden zur Herstellung photographischer Emulsionen verwendet [11], [12].

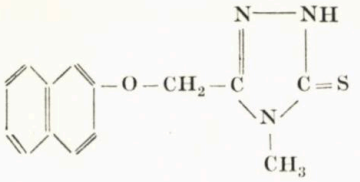
Die Zyklisierung findet durch Ausscheidung eines Wassermoleküls zwischen karbonylischen Sauerstoff des Azyl-radikals und zwei H-Atomen der N_1 und N_4 der Thiosemikarbazide statt :



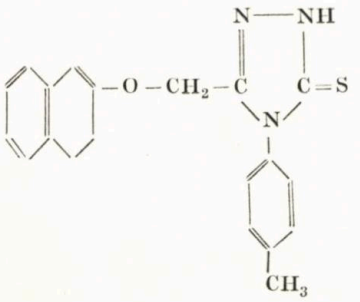
Auf diese Weise wurden folgende 3,4-disubstituierte-5-Merkapto-triazole erhalten :



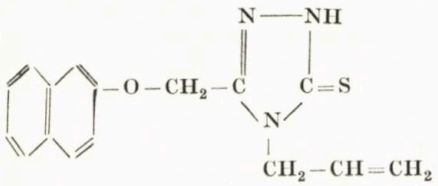
3-Naphtoxymethyl-4-phenyl-5-merkapto-1,2,4-triazol



3-Naphtoxymethyl-4-methyl-5-merkapto-1,2,4-triazol

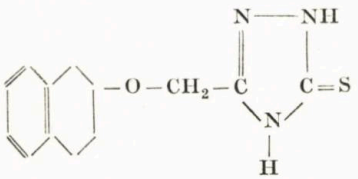


3-Naphtoxymethyl-4-(p-tolyl)-5-merkapto-1,2,4-triazol



3-Naphtoxymethyl-4-allyl-5-merkapto-1,2,4-triazol

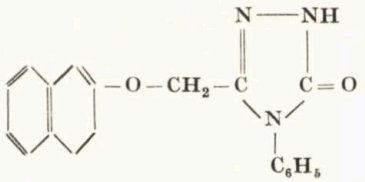
Das 1-Naphtoxyazetyl-thiosemikarbazid zyklisiert ebenso leicht wie die 4-substituierten Thiosemikarbazide wobei man 3-Naphtoxymethyl-5-merkapto-triazol erhält :



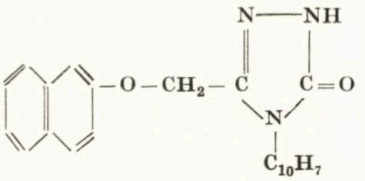
Für die Umwandlung der Azyl-semikarbazide in Derivate der 5-Hydroxy-triazole werden energischere Bedingungen als diejenigen der Zyklisierung der Thiosemikarbazide benötigt.

Zu diesem Zweck wurde eine relativ neu angeführte Methode verwendet [13] die als Zyklisierungsagent die Verwendung von verdünnte KOH angibt.

Es wurden folgende Verbindungen erhalten :



3-Naphtoxymethyl-4-phenyl-1,2,4 triazol-5-ona



3-Naphtoxymethyl-4-α-naphtyl-1,2,4-triazol-5-ona

Die Bestätigung der chemischen Strukturen der synthetisierten Produkte wurde anhand chemischer und physikalischer Methoden gebraucht.

Die synthetisierten Naphtoxyazetyl-thiosemikarbazide enthalten die C=S Gruppe an Stickstoffatome gebunden und die Fachliteratur weist auf eine Komplizierung der Spektren dieser Substanzen hin, wegen den durch Vibrationskupplung erzeugten Effekten, welche eine genaue Deutung der Absorbtionen erschweren [14].

Die Anwesenheit der gemeinsammen Gruppe —NH—CO— lässt bei diesen Verbindungen die charakteristischen Schwingungen der sekundären Amide erscheinen, die den C=O, C—N und N—H Bindungen zuzuschreiben sind (Abb. 1...6).

Die Bande Amid I, der Valenzschwingung der Gruppe C=O zugeschrieben, ist in den Spektren der Naphtoxyazetyl-thiosemikarbazide im Intervall 1 680—1 695 cm^{-1} gegenwärtig.

Die Bande Amid II, von der Absorbtion NH erzeugt, erscheint bei der Frequenz 1 580 cm^{-1} mit einer schwächeren Intensität als diejenige der Bande Amid I.

Der Ursprung dieser Absorbtion wurde in der Fachliteratur viel beschprochen und wurde dadurch, dass sie nicht bei den tertiären Amiden erscheint, der Deformationsvibration NH zugeschrieben.

Die Bande Amid III, entsprechend Vibrationen, die O—C—N— und —NH Verbindungen voraussetzen, wird bei den von uns synthetisierten Verbindung im Intervall 1 275...1 300 cm^{-1} identifiziert und weisen mittlerer Intensität auf. Einige Verfasser schreiben sie der Valenzschwingung der Bindung C—N [15], [16] zu.

Charakteristisch sind die Valenzschwingung der Bindungen N—H im Bereich 3 050...3 550 cm^{-1}.

Ebenfalls in diesem Bereich der hohen Frequenzen absorbieren auch die aliphatischen und aromatischen CH-Bindungen.

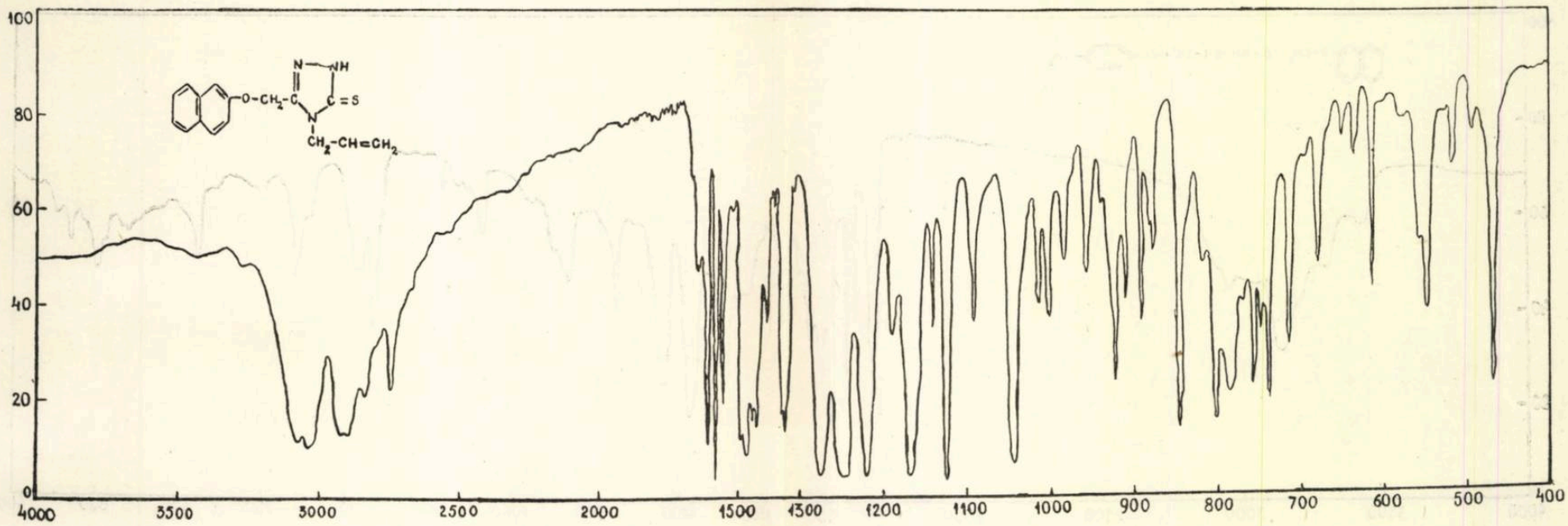


Abb. 4. — Infrarot Absorbtionspektrum von 3-Naphtxymethyl-4-allyl-5-merkapto-1,2,4-triazol.

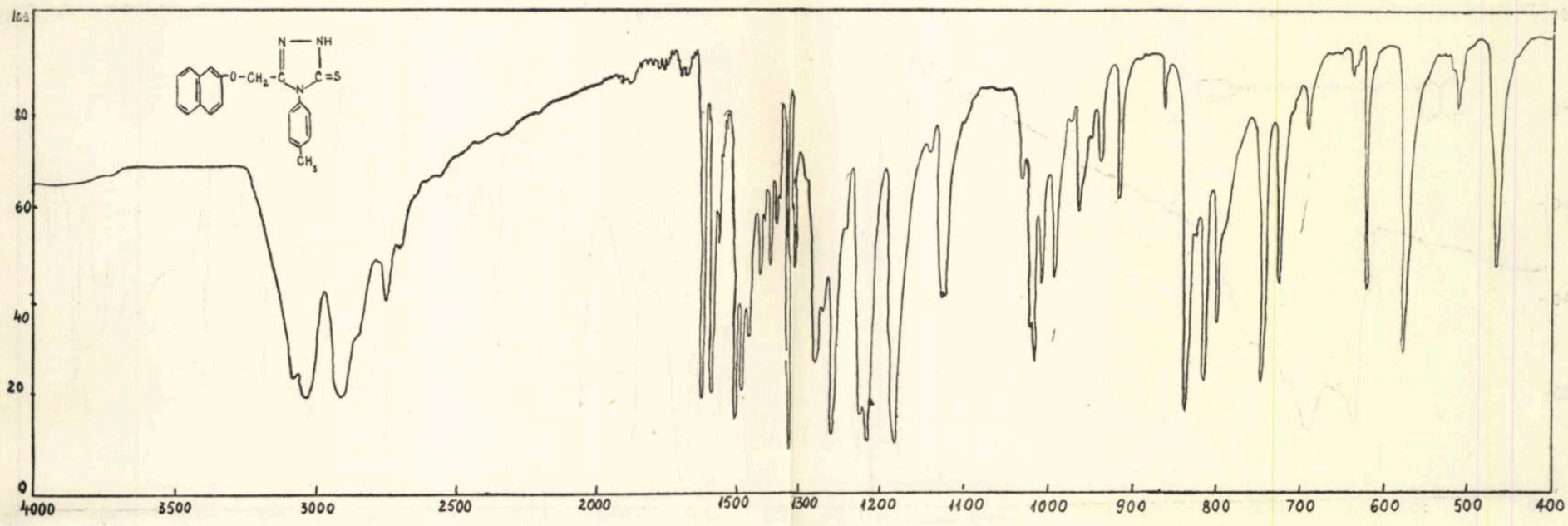


Abb. 5. — Infrarot Absorbtionspektrum von 3-Naphtoxymethyl-4-*p*-tolyl-5-merkapto- 1,2,4-triazol.

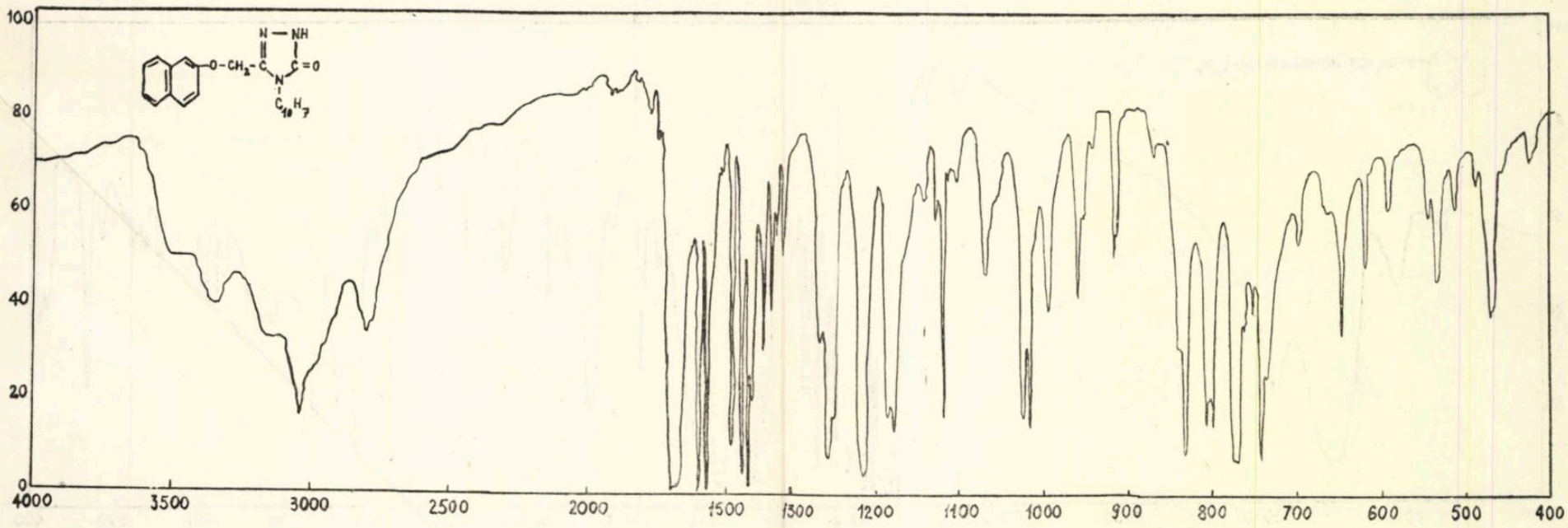


Abb. 6. — Infrarot Absorbtionspektrum von 3-Naphtoxymethyl-4-α-naphtyl-1,2,4-triazol-5-ona.

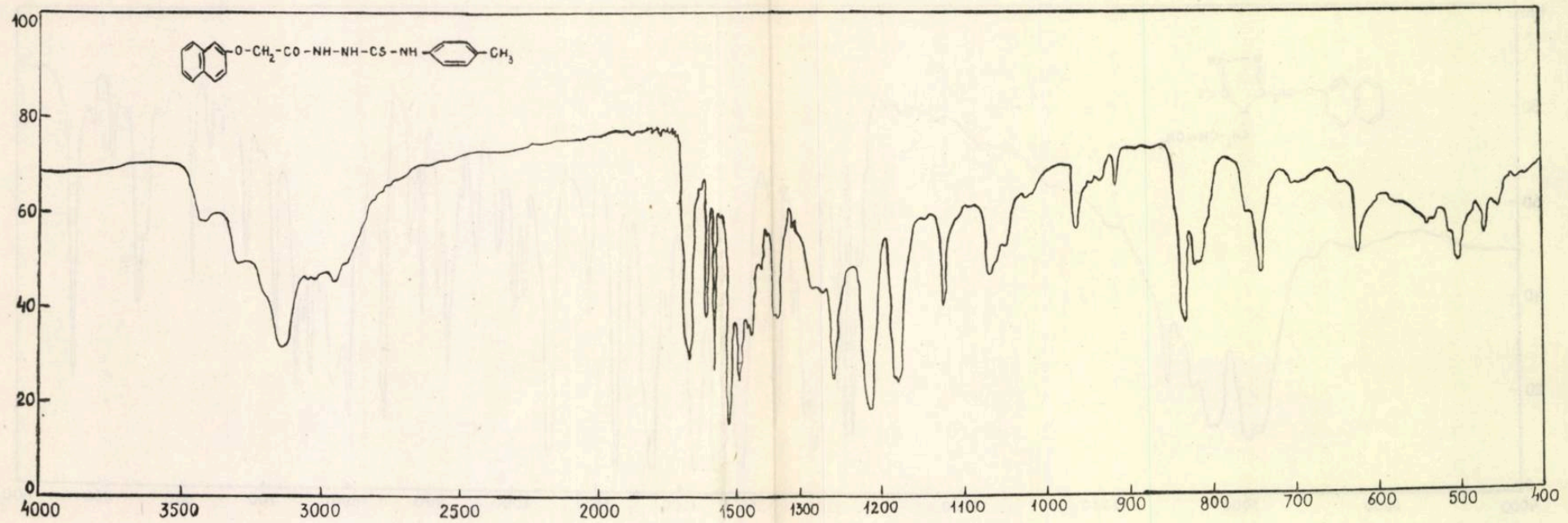


Abb. 1. — Infrarot Absorbtionspektrum von 1-Naphtoxyazetyl-4-*p*-tolyl-thiosemikarbazid.

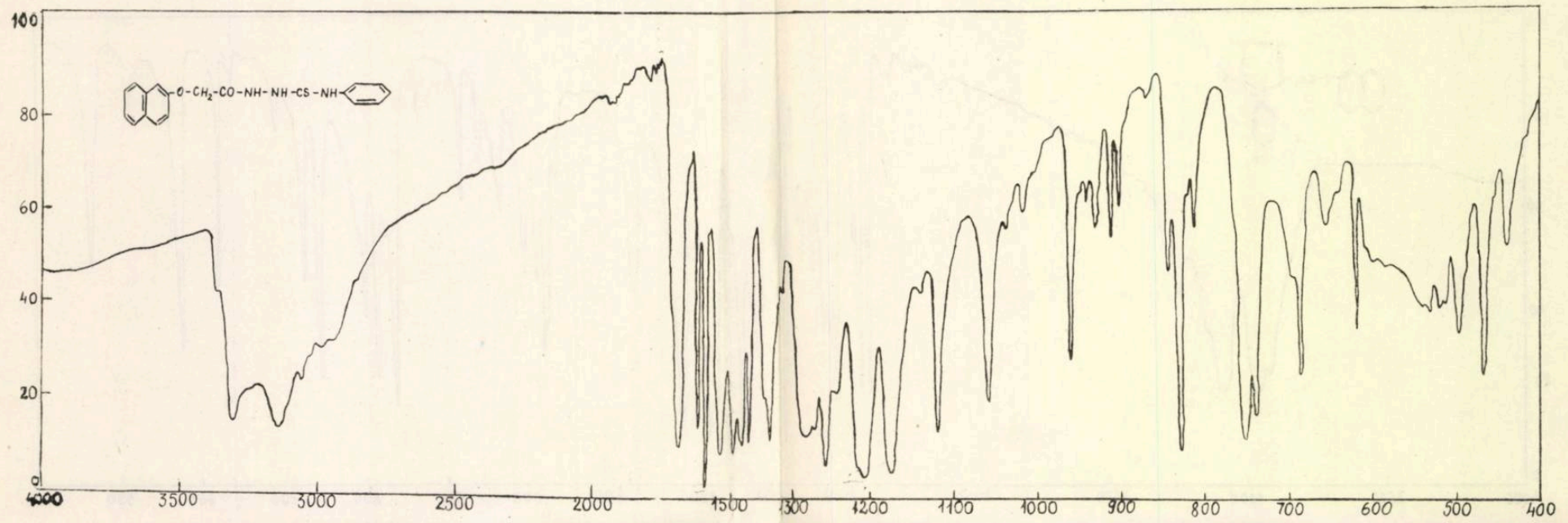


Abb. 2. — Infrarot Absorbtionspektrum von 1-Naphtoxyazetyl-4-phenyl-thiosemikarbazid.

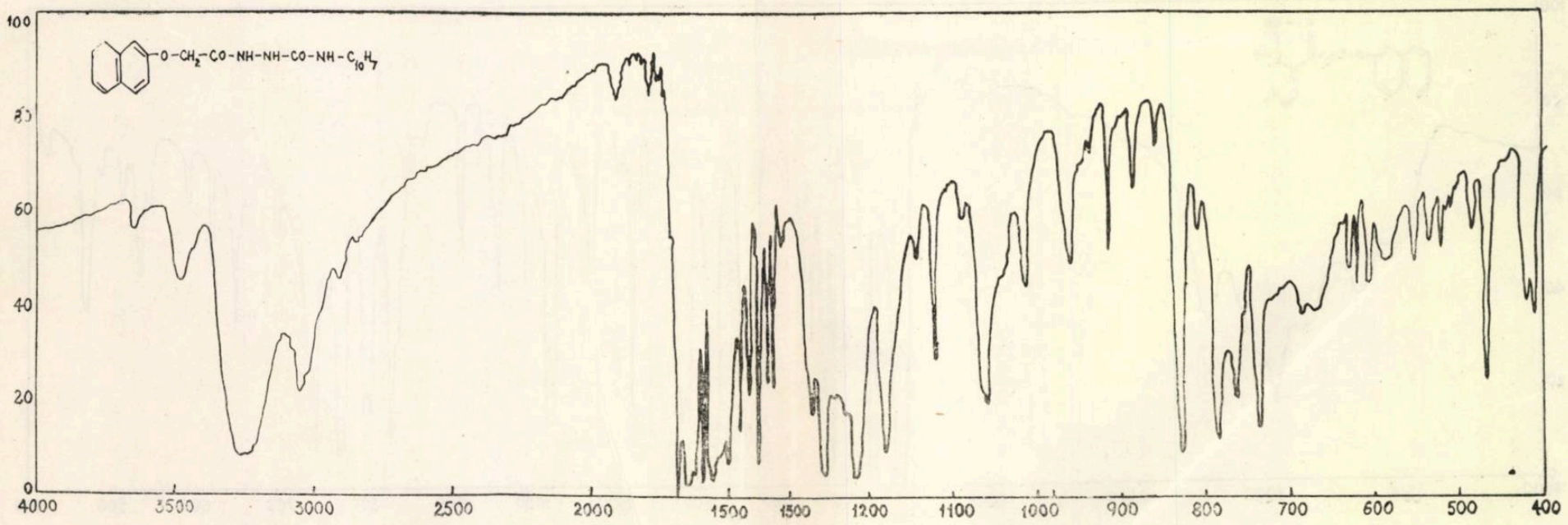


Abb. 3. — Infrarot Absorbtionspektrum von 1-Naphtoxyazetyl-4-α-(naphtyl-semikarbazid.

Um die Frequenz 2 550 cm^{-1} existiert überhaupt keine Absorbtion die der Gruppe SH zuzuschreiben wäre. Das Fehlen dieser Bande, die schwer diesen Substanzen zuzuschreiben ist, bestärkt die Meinung, dass die Thiosemikarbazide die thionische Gruppe enthalten.

Gehen wir nun zu den zyklisierten Produkten der Naphtoxyazetylthiosemikarbazide über, so lässt sich feststellen, dass die Bande Amid I in Intervall 1 680...1 695 cm^{-1} der Ausgangssemikarbazide verschwunden ist, und ist ein Beweis, dass die Zyklisierung stattgefunden hat.

In den zyklisierten Verbindungen finden wir eine Reihe von Banden wieder die auch in den Spektren der Thiosemikarbazide vorhanden waren. So kann die Bande im Bereich 1 280...1 300 cm^{-1} als Amid III Bande in Betracht genommen werden, die von der Vibration C—N verursacht wird. Die Bande Amid III, von mittlere oder gar starke Intensität, erscheint im Bereich 1 555...1 590 cm^{-1} wieder.

Bei der Frequenz 1 460 cm^{-1} fällt eine relativ intense Absorbtion auf, die möglicherweise der zyklischen $N_2C=S$ Gruppe entspricht.

Eine andere Bande bei ungefähr 1 600 cm^{-1} schreiben wir der Vibration —C=C— der aromatischen Zyklen zu. Die Valenzschwingungsabsorbtionen der N—H Gruppe erscheinen klarer im festen Zustand im Falle der Triazolone, die Banden bei 3 150 und 3 330 cm^{-1} aufweisen.

Die Tatsache, dass diese Verbindungen die charakteristischen Absorbtionen der Gruppe C=O bei 1 700 cm^{-1} aufweisen, beweist, dass die Zyklisierungsprodukte der Azyl-semikarbazide nicht Hydroxytriazole sondern, 1,2,4-Triazol-5-one sind.

3. Experimenteller Teil

Im folgenden werden ausführliche Angaben über die Herstellung einiger Verbindungen angegeben. Die Herstellung aller anderen erfolgt auf ähnliche Weise.

Tabelle 1 wiedergibt die übrigen hergestellten Verbindungen mit den entsprechenden Charakteristika.

I. *1-Naphtoxyazetyl-4-phenyl-thyosemikarbazid*

1,5 g Naphtoxyessigsäure-hydrazid werden in 30 ml Ethylalkohol suspendiert und 2 g Phenylisozyanat werden hinzugefügt. Nach einigen Minuten Erwärmung löst sich das Hydrazid gänzlich und die Ausscheidung des Thiosemikarbazids beginnt und sondert sich nach ungefähr 1 Stunde reichlich ab. Man erhält 2,3 g. Ausbeute : 81%. Durch Rekristallisation aus Ethylalkohol wird das erhaltene Produkt gereinigt. Schmelzpunkt : 171°C.

Analysen	N%	
$C_{19}H_{17}N_3O_2S$ (M = 351)	berechnet	erhalten
	11,96	11,87

V. *1-Naphtoxyazetyl-thiosemikarbazid*

3 g Naphtoxyessigsäure-hydrazid-chlorhydrat wird auf dem Wasserbad in 50 ml Ethylalkohol gelöst und 3 g NH_4SCN werden dazugefügt. Die Erwärmung erfolgt weitere 2 Stunden. Ab und zu muss gerührt werden.

Tabelle 1

Charakteristika der hergestellten Verbindungen

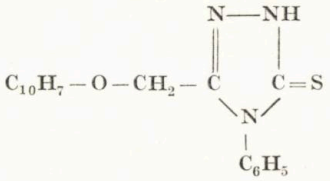
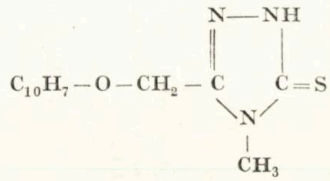
Nummer	Produkt	Rekristalisierungslösungsmittel	Schmelzpunkt °C	Ausbeute %	N % berechnet	N % erhalten
I	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CS-NH-C_6H_5$	C_2H_5OH	171	81	11,96	11,87
II	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CS-NH-CH_3$	CH_3OH	193	74,5	14,60	14,71
III	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CS-NH-C_6H_4-CH_3$	C_2H_5OH	156	77	11,50	11,54
IV	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CS-NH-CH_2-CH=CH_2$	C_2H_5OH	168	97,2	13,33	13,49
V	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CS-NH_2$	$C_2H_5OH-H_2O$	140	87	15,27	15,42
VI	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CO-NH-C_6H_5$	$C_2H_5OH-H_2O$	218	95,6	12,53	12,71
VII	$C_{10}H_7-O-CH_2-CO-NH-NH-CO-NH-C_{10}H_7$	C_2H_5OH	216	96,4	10,90	11,25
VIII		$C_2H_5OH-H_2O$	175	84,25	12,61	12,88
IX		C_2H_5OH	198	91,5	15,49	15,60

Tabelle 1 (*Fortsetzung*)

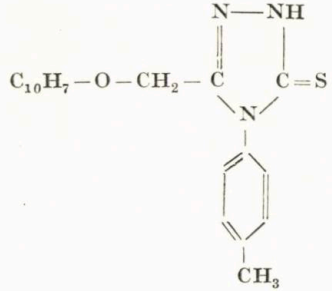
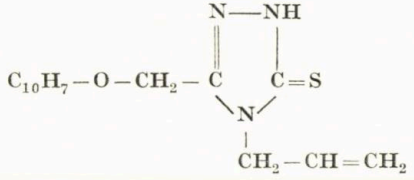
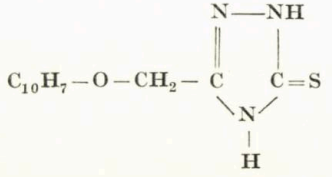
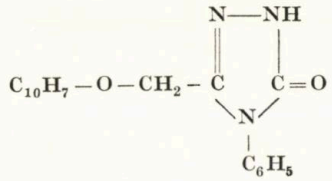
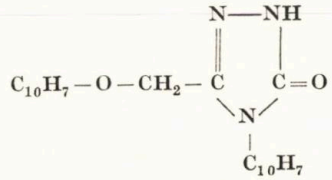
Nummer	Produkt	Rekristallisierungslösungsmittel	Schmelzpunkt °C	Ausbeute %	N % berechnet	N % erhalten
X		$C_2H_5OH - H_2O$	160	79	12,10	12,37
XI		$C_2H_5OH - H_2O$	142	90	14,14	14,37
XII		C_2H_5OH	153	83	16,34	16,45

Tabelle 1 (*Fortsetzung*)

Nummer	Produkt	Rekristallisierungslösungsmittel	Schmelzpunkt °C	Ausbeute %	N % berechnet	N % erhalten
XIII		C_2H_5OH	214	82	13,24	13,31
XIV		$C_2H_5OH - H_2O$	181	87,1	11,44	11,53

Das Produkt wird, um die Mineralsalze zu entfernen, mit viel Wasser auf dem Filter gewaschen. Es wird in Ethylalkohol gereinigt. Schmelzpunkt: 140°C.

Analysen	N%	
$C_{13}H_{13}N_3O_2S$ (M = 275)	berechnet	erhalten
	15,29	15,42

VII. *1-Naphtoxyazetyl- 4-α-naphtyl-semikarbazid*

1,6 g Naphtoxyessigsäure-hydrazid wird in 50 ml wasserfreiem Benzol suspendiert und wird anschlissend mit 1,5 ml α-Naphtylisozyanat behandelt. Die Reaktion findet sofort statt. Es wird noch einbischen auf dem Dampfbad erwärmt und dann wird es 1 Stunde stehen gelassen. Man erhält 2,7 g rohes Produkt. Ausbeute: 94%. Die Reinigung erfolgt mit Ethylalkohol. Schmelzpunkt: 216°C.

Analysen	N%	
$C_{23}H_{19}N_3O_3$ (M = 385)	berechnet	erhalten
	10,90	11,25

XI. *3-Naphtoxymethyl-4-allyl-5-merkapto-1,2,4-triazol*

1 g Allyl-thiosemikarbazid wird in 12 ml NaOH aufgelöst und auf dem Wasserbad 30 Min erwärmt. Das Zyklisierungsprodukt sondert sich durch Säuerung mit verdünnter HCl ab. Es entstehen 0,85 g Triazolon; Ausbeute: 90%. Die Reinigung erfolgt durch Lösung in Ethylalkohol unter Wasserzugabe bis zum Erscheinen einer schwachen Opaleszenz. Schmelzpunkt: 142°C.

Analysen	N%	
$C_{16}H_{15}N_3OS$ (M = 297)	berechnet	erhalten
	14,14	14,37

XIV. *3-Naphtoxymethyl-4-α-naphtyl-1,2,4-triazol-5-on*

1,5 g Naphtoxyazetyl-4-α-naphtyl-semikarbazid werden mit 55 ml 10%-iger KOH behandelt und lässt es 2 Stunden sieden. Es wird mit verdünnter HCl gesäuert wenn sich das Triazolon absondert, dass aus Ethylalkohol und Wasser rekristallisiert wird. Schmelzpunkt: 181°C.

Analysen	N%	
$C_{23}H_{17}N_3O_2$ (M = 367)	berechnet	erhalten
	11,44	11,53

Eingegangen am 10. April 1972

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für organische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Tutoveanu M., Comăniță Eug., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, **XVII(XXI)**, *3-4*, 89(1971).
2. Энтелис С. Г., Нестеров О. Б., Усп. Хим., **35 (12)**, 2178(1966).
3. Saunders J. H., Frisch K. C., *Polyurethanes Chemistry and Technology*. Part I, Intersci. Publ., London, 1962.
4. Tamayo L., Alonso G., Madronero R., Bull. Soc. Chim. France, 1020 (1962).
5. Fromm F., Trnka A., Liebigs Ann. Chem., **442**, 150 (1924).
6. Girard M., C. r. Ac. Sci., Paris, **225**, 458 (1947).
7. Pesson M., Chem. Abstr., **59**, 6423 (1963).
8. Shah M. H., Patki V. M., Mhasalkal M., Chem. Abstr., **57**, 16601 (1962).

9. Pesson M., Chem. Abstr., **57**, 9860 (1962).
10. Zsolnai T., Chem. Abstr., **57**, 12355 (1962).
11. Weyde E., Rintelen H., Koenig A., Chem. Abstr., **59**, 12340 (1963).
12. Lüssig W., Günther E., Chem. Abstr., **59**, 3470 (1963).
13. Gehlen N., Schade W., Ber. dtsch. Chem. Ges., **675**, 180 (1964).
14. Rao C., Venkataraghavan R., Spectrochim. Acta, 541 (1962).
15. Mecke R., Mecke R., Ber. dtsch. Chem. Ges., **89**, 343 (1956).
16. Mecke R., Mecke R., Lüttringhaus A., Ber. dtsch. Chem. Ges., **90**, 975 (1957).

NOI DERIVAȚI AI ACIDULUI β-NAFTOXIACETIC

(Rezumat)

Din reacția hidrazidei acidului β - naftoxiacetic cu izocianați, respectiv izotiocianați, au rezultat noi 1-acil-semi- și tiosemicarbazide 4-substituite. Prin reacția hidrazidei amintite mai sus cu NH_4SCN s-au preparat tiosemicarbazide nesubstituite în poziția 4. Ciclizarea 1-naftoxiacetil-tiosemicarbazidei în prezența NaOH diluat a condus la 3-naftoximetil-5-mercapto-triazoli-4-substituiți. De asemenea prin ciclizarea 1-naftoxi-4-arilsemicarbazidelor prin fierbere cu KOH 10% s-au obținut 3-naftoximetil-4-Ar-1, 2, 4-triazol-5-one. Pe baza spectrelor IR s-au făcut unele interpretări referitoare la structura compușilor sintetizați.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

D. C. 66.095.2

DEHYDROHALOGENPOLYMERIZATION OF 1,4 BIS (α, β-DIBROMOETHYL)BENZENE WITH CaC_2, IN SOLUTION (IV)

BY

Acad. CRISTOFOR I. SIMIONESCU and VICTOR BULACOVSCHI

1. Introduction

We previously reported the possibility of polyconjugated polymer synthesis, starting from 1,4 bis (α, β-dibromoethyl)benzene and CaC_2 in a dry system [1]...[3]. Kinetically these reactions, by their development, were of a complex heterogeneous gas — solid type; so it was quite difficult to establish a general equation.

In this paper some aspects of dehydrohalogenpolymerization of 1,4 bis (α, β-dibromoethyl)benzene in solution are described. The fact that the starting tetrabromide, the resulted gases from thermal decomposition, and partly the reaction products are soluble in the solvents used, made us choose this way of synthesis. At the same time we assumed that working in solution may ensure better contacts between the hydrobromic acid and the calcium carbide as well as between acetylene and the monomer resulted from tetrabromide.

Two solvents have been chosen: dimethylformamide (DMF) and benzene (B), which differ as to the thermal stability, the dielectric constant and reactivity.

2. Experimental

The reactions were carried out in stainless steel bombs at a 180°... 300°C temperature range. As reactants, a molar ratio of 1 : 4 : 30 (tetrabromide : CaC_2 : solvent) was chosen.

After a definite time, the reaction products were treated with 10% HNO_3 solution, working in DMF, or with hot water when the experiments were carried out in benzene. In the later case, after removing the benzene,

the products were washed with HNO_3 solution. Finally, the polymers were filtered, washed with acidic solution and then with distilled water. After drying at 40°C under vacuum, the synthetized products were extracted with chloroform.

For colorimetric measurements the content of the autoclaves was filtered on the sintered glass filter immediatlely after stopping the reaction. The solid mixture was washed with DMF and benzene respectively, the filtrates collected into 50 ml flasck and brought up to the sign with a fresh solvent. 2 ml of colored liquid were diluted to 25 ml and with this solution fotocolorimetric measurements were made. A FEK-M type equipment, the green filter and a 1 cm wide cell were used.

Infrared spectra (KBr pellets) were run on UR—2 „Karl Zeiss Jena" spectrophotometer. UV spectra were taken in dioxan solution using a CF-4 type equipment and a 1 cm wide cell.

For analyses the chloroform soluble fraction was purified by extraction with ether and methanol.

NMR spectra were carried out on the „JEOL" type equipment, working in $CDCl_3$, as a solvent and TMS as internal standard.

3. Results and Discussion

Dehydrohalogenpolymerization carried out in organic solvents point to their influence upon characteristics of synthetized products. As it results from the obtained data (Table 1), the polymer yield increases in the DMF case, but reaches a maximum point when benzene is used as a reaction medium. The latter case is similar to that observed on dehydrobromination without solvents.

Table 1

Polymer Yield at Dehydrohalogenpolymerization with Solvents

Solvent / Reaction temperature °C	DMF		Benzene	
	% Polymer*)	% Extract	% Polymer*)	% Extract
180	35.1	48.4	41.5	83.7
200	44.04	32.2	47.3	49.5
230	49.5	21.8	49.1	26.4
250	51.6	19.0	47.55	23.3
300	55.4	16.3	—	—

*) The yeld was reported to the starting tetrabromide.

In regard to yield variation pending temperature, it is assumed that DMF easily decomposes in such conditions and its products may react with the polymer. On the other hand, benzene is stable in such conditions, so it may influence the extractive content.

Significant is the fact that in both situations the quantity of the soluble fraction is quite high in spite of working at elevated temperatures.

Additional information concerning the dehydrohalogenpolymerization process was obtained by optical density measurements in benzene and DMF solutions for the respective soluble fractions. The results are ploted against time in Fig. 1.

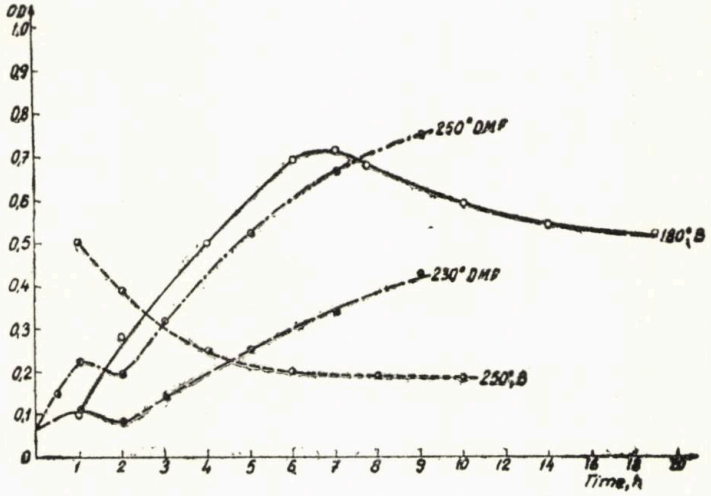


Fig. 1. — Optical density versus time for the soluble fractions in benzene and DMF.

The measurements were made for the products obtained at 230°C and 250°C in DMF and 180°C and 250°C in benzene.

From the plotted curves one can see that with benzene at 250°C a strong decrease of the optical density occurs while at 180°C the same shape appears only after 6 hours. At short reaction times absorbtion increases slowly.

This behaviour was attributed to solubility variations of the oligomer in benzene, connected with their dehydrobromination degree at different reaction times. At the beginning the percentage of soluble fraction was high, dehydrohalogenation did not make such progress as to create sufficient chromophore groups, meant to increase optical absorbtion. That occurs later, but the process is accompanied by decreases of oligomer solubility in benzene, it remaining further soluble in chloroforme (Table 1).

DMF solutions determine a continuous increase of optical density in spite of the fact that the yield of the soluble fraction decreases along with the reaction time (Fig. 2).

The oligomers obtained after 6...10 hours are black, having a characteristic gleam. The low molecular weight did not allow fractionation of soluble products, so our attempts to correlate optical density variation with the polymerization degree [4] failed.

Dehydrohalogenpolymerization of 1,4 bis (α, β-dibromoethyl)benzene in benzene solution generally leads to similar compounds obtained previously [1]. However a slight decrease in bromine content of the reaction products was found (Table 2).

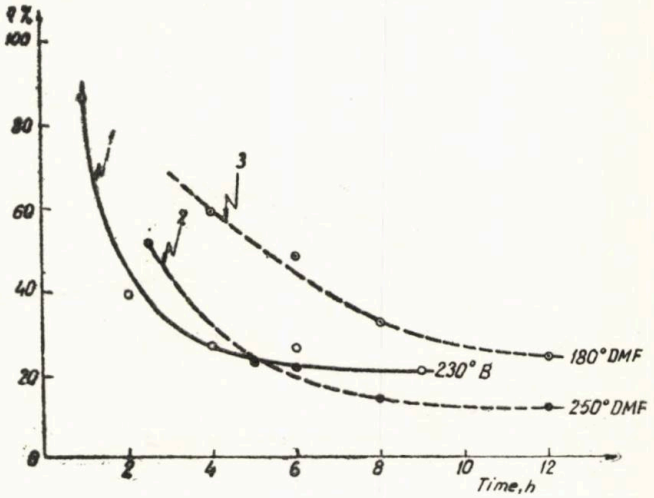


Fig. 2. — Variation of extractives (soluble fractions) with reaction time.

Table 2

Elemental Analysis for the Polymers synthetized in DMF and Benzene Solutions

Solvent / Temperature °C	DMF				Benzene		
	C %	H %	N %	Br %	C %	H %	Br %
180*)	66.68	6.71	11.80	13.91	—	—	—
180	72.75	6.58	6.70	13.77	60.97	5.08	33.93
200	74.47	6.08	6.50	11.95	72.15	4.85	23.00
230	75.04	5.92	5.44	12.0	76.0	4.51	19.45
250	76.92	5.64	5.45	10.24	80.09	4.74	15.15
300	80.95	4.80	4.95	7.41	—	—	—

*) Soluble fraction.

Using DMF as solvent, a strong dehydrohalogenation occurs even at low temperatures (180°C), then the elimination process of bromine comes to a standstill. We still can find it in the polymers even after heating at 300°C. In contrast with the products synthetized in benzene the polymers

obtained in DMF preserve a brown color up to 300°C when they become black.

One must note the nitrogen content (K j e l d h a l method) of the products obtained in DMF, which is higher in solubles, and which decreases to the practical constant value in insolubles. In the same polymers there appears a percentage difference of 0,8...2% for the elemental analysis data, which can be assigned to oxygen after oxydations or to the attachement of —CO— groups (from DMF decomposition) to the macromolecular chains. After being kept in the air for a long time, the oligomers isolated at temperatures over 200°C become insoluble in chloroform, remaining partly soluble in DMF.

Molecular weight measurements for the solubles (fenol cryoscopy) gave analogous values as those obtained previously [1] with benzene ($\overline{M}$ = = 900...1 120), while for the DMF oligomers the molecular weight does not exceed 600...800 units. However, the polymerization degree remains comparable if we take into account the difference in bromine content.

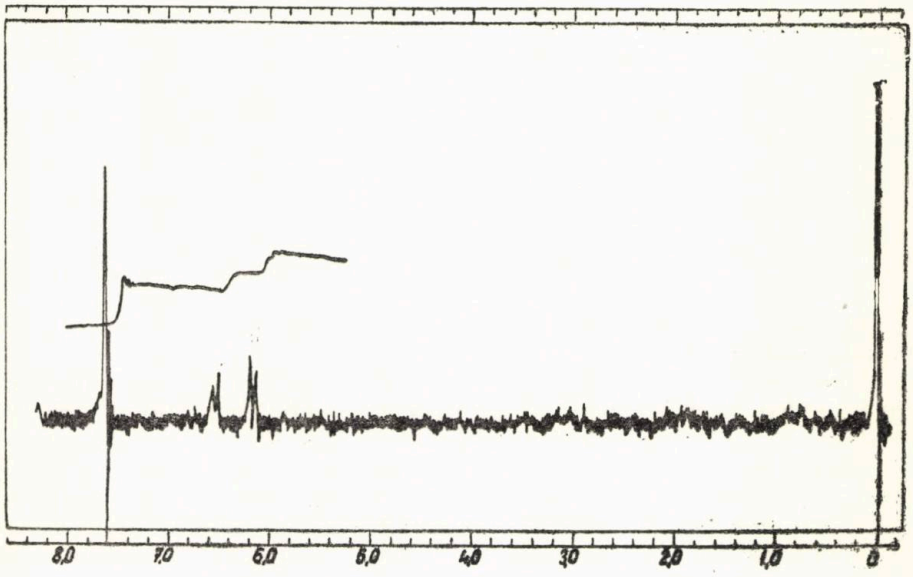


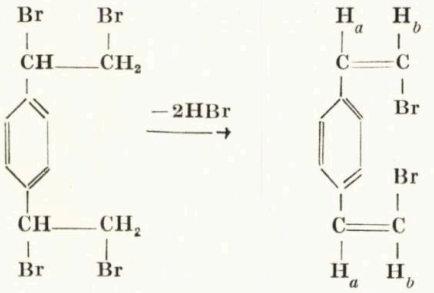
Fig. 3. — NMR spectrum of the 1,4 bis (2,2'dibromovinyl)benzene.

The presence of nitrogen in the polymers was assigned to thermal decomposition of DMF, which products can stop the growing of the macromolecular chains by direct bonding to them, explaining also the high percentage of solubles obtained at 300°C.

For the isolated soluble product from dehydrobromination of 1,4 bis (α, β - dibromoethyl)benzene in DMF, without CaC_2 at short times NMR spectrum was run (Fig. 3) showing a singlet localized at 7.42 ppm and two doublets centered at 6.36 ppm and 6.0 ppm respectively.

The integrator shows a proton ratio (from low to high field) of 4 : 2 : 2. The four protons situated at 7.42 ppm can be recognized as unsubstituted protons of the benzene ring. The symmetricity of the peak shows an identical *p*-substituted ring. The other four protons must be distributed at the two olefinic groups in 1,4 position. These conclusions would have been satisfactory if there has been elimination of only two molecules of HBr from both sizes.

According to literature data [5] the absorbtion position of the two doublets in the range 6...6.4 ppm corresponds to conjugated double bonds with an aromatic ring. The coupling constant for adjoining to the double bond protons of $J_{ab} = 5$ c/s indicates a *cis* position for them [6]. In this manner for the obtained product after partly dehydrobromination of 1,4 bis (α, β-dibromoethyl)benzene, the following structure can be written :



It can be concluded that the first step will be characterized by removing alfa-position bromine.

Supplementary data for the characterization of the obtained products were provided by UV spectra (Fig. 4). They exhibit absorbtion maxima almost in the same region as in the previous case [3].

There can also be seen a slight shift of the maxima depending on the solvent type (curves *1*, *2*). Spectra mark a weak shoulder at approximatively 300 mμ for the isolated products from DMF, and a large absorbtion band with the maximum located at 262.3 mμ (curve *3*) for the similar products obtained at 300°C.

In all cases the maxima are situated at higher wave length as compared with that of the starting tetrabromide (253 mμ). That allows us to consider this shift as being determined by the presence of the other chromophore groups (double bonds) beside the benzene ring in the monomer structure.

IR spectra registered between 400 and 3 600 cm^{-1} showed a pronounced dehydrohalogenation even at lower temperatures when the reaction was

run in DMF (Fig. 5). In this manner the soluble fraction (curve *1*) exhibits a very weak maximum in the 550...600 cm^{-1} range, while at the corresponding insoluble samples no absorbtion band at 600 cm^{-1} is observed (curves *2*, *3*), this band being attributed to the stretching vibrations of C—Br bond (ν_{C-Br}). The fact that bromine found on elemental analysis does not appear in the IR spectra is due to the strong reticulations reached by the polymers after a deep dehydrohalogenation. The strong band at 800 cm^{-1} exhibited by all products is due to γ_{C-H} vibrations of the *p*-substituted benzene ring.

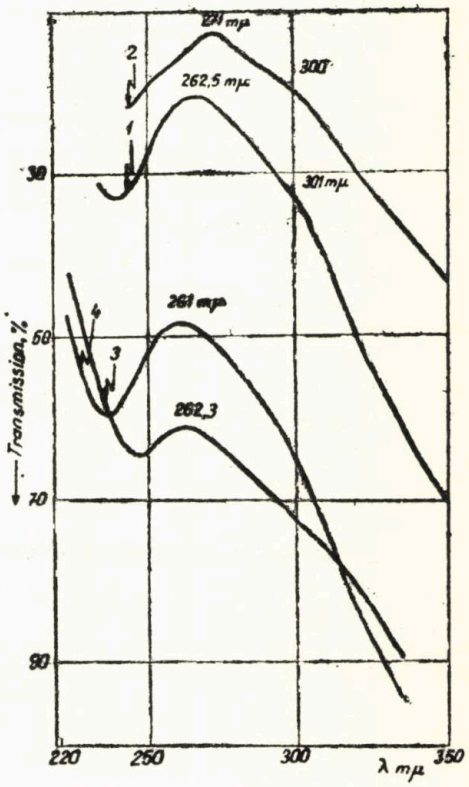


Fig. 4. — UV spectra of the soluble fractions: *1* — soluble fraction obtained at 180°C in DMF (UV solvent — Dioxan); *2* — soluble fraction obtained at 180°C in DMF (UV solvent — $CHCl_3$); *3* — soluble fraction obtained at 300°C in DMF (UV solvent — dioxan); *4* — soluble fraction obtained at 190°C in benzene (UV solvent — Dioxan).

It must be noted as a characteristic for the polymers synthetized in DMF (curves *1*...*3*), that there is a strong absorbtion band at 1 390... 1 400 cm^{-1} being ascribed to in-plane bending vibration of CH groups [5], [7] from the symmetrical disubstituted ethylen in *cis* position.

It is very interesting to emphasize that such absorbtion is absent in the spectra registered for products obtained from 1,4 bis (α, β-dibromoethyl)benzene in DMF without CaC_2 (curve *6*).

As for IR spectra of the soluble and insoluble fractions obtained in benzene there can be seen an absorbtion band at 600 cm^{-1} attributed to the stretching vibrations of C—Br band which intensity decreases going from the soluble to insoluble product (curves *4*, *5*). Further characteristic absorbtions can be seen for C—H bending vibrations for two adjacent free hydrogens that *p*-substituted aromatic ring contains. The very weak absorbtions and shoulders in the 900...1 280 cm^{-1} region were assigned to in plane bending vibrations of aromatic free C—H bonds.

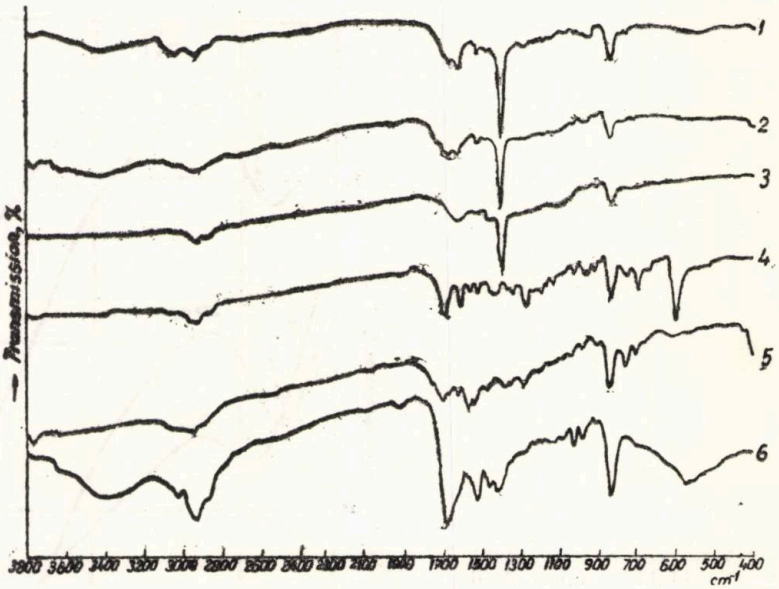


Fig. 5. — IR spectra for the polymers obtained in DMF and benzene : *1* — IR spectrum of the soluble fraction obtained at 180°C in DMF ; *2* — IR spectrum of the insoluble fraction obtained at 180°C in DMF ; *3* — IR spectrum of the insoluble fraction obtained at 300°C in DMF; *4* — IR spectrum of the soluble fraction obtained at 180°C in benzene ; *5* — IR spectrum of the insoluble fraction obtained at 250°C in benzene ; *6* — IR spectrum of the polymer obtained from DMF and tetrabromide at 250°C.

The region between 1 610 and 1 690 cm^{-1} is marked by two distinct maxima, the first at 1 610 cm^{-1}, attributed to a conjugated double bond system, and the second at 1 685 cm^{-1}, attributed to isolated double bond whose forming is possible during dehydrohalogenation process.

NMR spectra, registered for fractions isolated by polymer extraction with chloroform and fractionated by their solubility in MeOH, show essential differences for the two oligomer types.

The benzenic fraction (Fig. 6) by resonance absorbtion lines testifies the assumption that dehydrohalogenation occurs partly in benzene solution.

In the oligomer there still remain unchanged groups of the type $\begin{array}{c} Br \quad Br \\ | \quad\quad | \\ CH-CH_2 \\ | \\ Ph \end{array}$.

The chemical shifts of the three aliphatic protons are located at 3.95 ppm and 5.05 ppm. From the concentration rate of the unremoved protons it can be inferred that almost 50% of the existing bromine in the starting material was withdrawn.

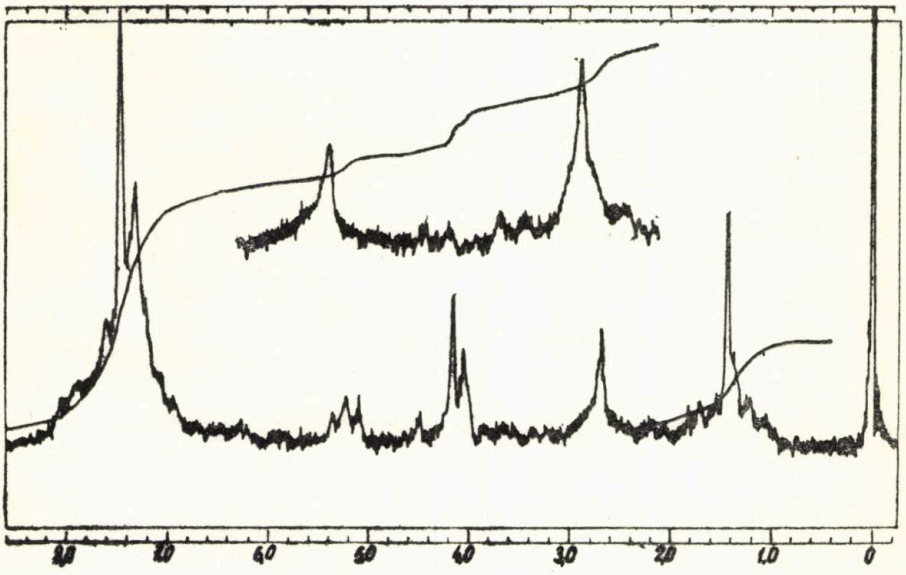
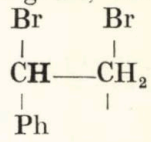


Fig. 6 — NMR spectrum of the oligomer obtained in benzene solution.

Assigned signal to the unsubstituted aromatic protons is asymmetrical with two maxima centered at 7.42 ppm and 7.1 ppm respectively. This band is largely extended over the range assigned to adjacent double bond protons. The present peaks at 2.5 ppm and 1.22 ppm should be assigned to the aliphatic protons of the $-CH_2$ or $-CH_3$ type. In contrast with the benzene oligomer, the isolated fraction from DMF (Fig. 7) marks some characteristics regarding the nature and presence of signals.

In the unsubstituted protons of the benzene ring one can see a very large band with a chemical shift of 7.17 ppm stretching up to 6.0 ppm. On the other hand, the signal has a symmetrical shape proving the identity of the four aromatic protons, that is an identical process of dehydrobromination in both position (1 and 4).

The 4 to 5 ppm range is lacking significant signals, which denote the absence of nondehydrohalogenated parts of  type, they should be in a smal amount.

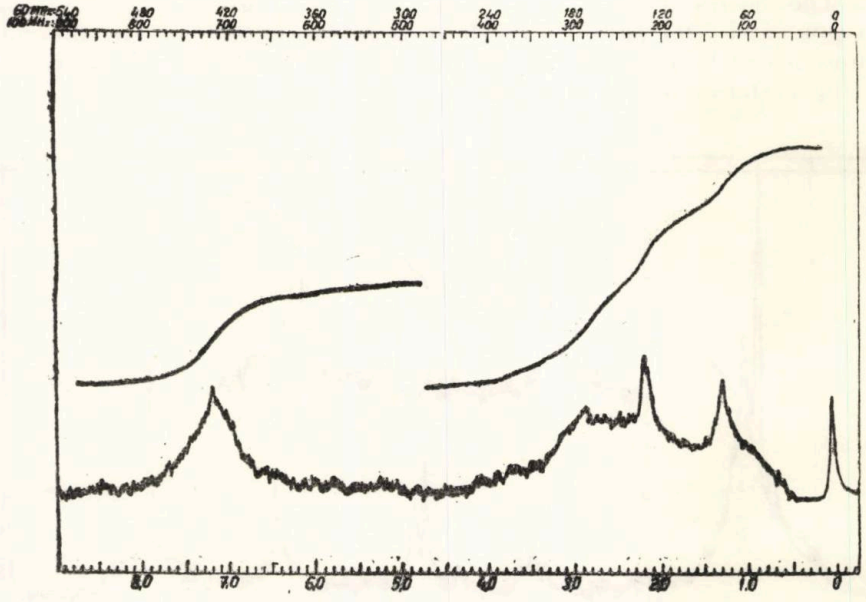
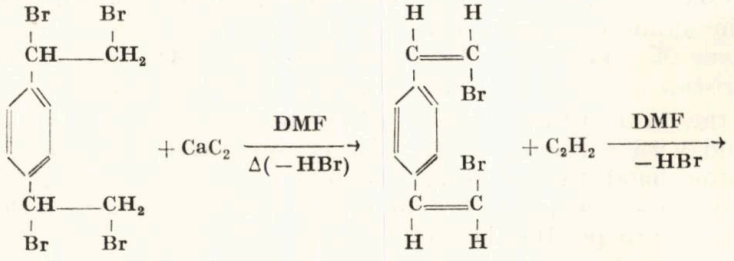
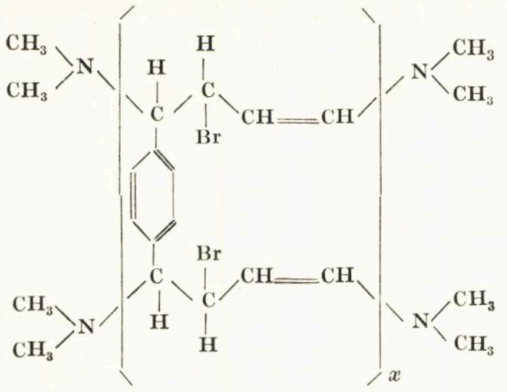


Fig. 7 — NMR spectrum of the DMF fraction.

There appears, as a characteristic, the multiplet from the 3.5...0.5 ppm region with two significant maxima at 2.15 ppm and 1.25 ppm. The complexity of the signals makes the interpretation very difficult. Almost the same signals are met with at the benzenic fraction and they can be assigned to the same protons. Besides, in the latter case the contribution of the $-CH_3$ protons provided by decomposition products of DMF must be considered. Such products can block growing chains of the oligomer. In this manner we can suppose that in DMF solution reactions of dehydropolymerization are going on after the following scheme :





Location of the double bond in the NMR spectrum was difficult to establish because of the covering of corresponding regions by aromatic signal. It was presumed to be under this large peak.

Identification of calcium bromide in reaction mixture proved the possibility of acetylene to be formed as a result of interaction between HBr and CaC_2.

As a support for the polyconjugated structure of the synthetized polymers in mentioned solvents, paramagnetic measurements were made. The concentration of unpaired electrons using ESR method has been calculated. The measurements were made on „Varian E-12" type equipment using coal in KCl as a standard.

Table 3

Paramagnetical Properties of Synthetized Polymers from 1,4 bis (α,β-dibromoethyl)benzene and CaC_2 in Solution

Solvent	Sample	Synthesis temperature °C	Spins concentration per g	g_x factor
Benzene	020	200	5.0×10^{17}	—
	034	230	1.18×10^{18}	2.0028
DMF	013	180	2.96×10^{17}	—
	017	250	1.016×10^{18}	2.0031
	018	300	1.03×10^{19}	—

Table 3 shows the obtained results for some analyzed samples. Examination of the data shows a significant increase of paramagnetic particles at high temperature synthetized polymers.

Appropriate values for the realized products in DMF (250°C) and benzene (230°C) are due to the lower molecular weights for the DMF polymers. Values for the *g*-factor, which are almost the same for the two types of polymers and very close to the free electrons value, have been calculated.

4. Conclusions

Leading dehydrohalogenpolymerization reactions in solution, allowed synthesis of the polyconjugated polymers with good paramagnetic properties. The reaction in DMF solution favours a pronounced elimination of bromine even in the first stages, but thermal instability of the solvent leads to low molecular weight products increasing at the same time the polymer impurities.

The use of benzene as a solvent does not lead to obtaining products with essential modifications of the structure as compared with the case when one has worked only with tetrabromide and CaC_2. Spectral data proved that.

Intrerruption process seems to be very pronounced in the case of DMF solution, identifying important nitrogen quantities in the obtained product.

Received, March 9, 1972

Polytechnic Institute, Jassy,
Dept. of Natural and Synthetic Macromolecules

REFERENCES

1. Симионеску К., Булаковский В.,Высокомолек. Соед., **A 12**, *7*, 1469 (1970).
2. Simionescu Cr., Bulacovschi V., Plaste u. Kautschuk, **17**, *3*, 165 (1970).
3. Simionescu Cr., Bulacovschi V., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. II, **XVII (XXI)**, *1-2*, 77 (1971).
4. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Grovu M., Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1547 (1971).
5. Dyer J. R., *Applications of Absorbtion Spectroscopy of Organic Compounds.* Prentice-Hall, Inc. N. Y., 1965.
6. Chapman D., Magnus P. D., *Introduction to Practical high Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* Academic Press, N. Y., 1966.
7. Avram M., Mateescu Gh., *Spectroscopia în infraroşu aplicată în chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.

DEHIDROHALOGENPOLIMERIZAREA 1,4 BIS (α, β – DIBROMETIL) BENZENULUI CU CaC_2 ÎN SOLUŢIE (IV)

(Rezumat)

Se abordează problema dehidrohalogenpolimerizării tetrabromurii de *p*-divinil benzen cu CaC_2 în soluţie de dimetilformamidă (DMF) şi benzen.

Alegerea solvenţilor s-a făcut după criterii de stabilitate termică, constantă dielectrică şi putere de dizolvare.

Polimerii obţinuţi în soluţie de benzen sînt asemănători celor realizaţi în procesul de dehidrobromurare în absenţa solvenţilor, în timp ce utilizarea DMF determină o pronunţată dehidrohalogenare încă din primele stadii ale reacţiei. Prezenţa azotului în polimeri a condus la concluzia că DMF se descompune în condiţiile de lucru, produsele sale blocînd capetele catenelor crescătoare.

Studiile spectrale şi măsurătorile paramagnetice efectuate au arătat că este vorba de polimeri cu legături duble conjugate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

C. D. 678.01

CHARACTERIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE

II*). CORRELATION BETWEEN THERMAL STABILITY AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

BY

DOREL FELDMAN, DOMNICA FURNICĂ, VIOLETA NUŢĂ
and C. V. UGLEA

1. Introduction

One of the specific characteristics of high polymers is the molecular weight distribution. Therefore this characteristic has to be expressed as an average value.

The distribution and the average value of the molecular weight do influence the technological properties of the polymers.

The literature contents many works regarding the influence of these characteristics on the properties of the polymers [2]...[5].

In the case of polyvinylchloride (PVC), the study of the influence of the average and the molecular weight distribution upon its mechanical properties has been the subject of some works published by K a m i n s k a and coworkers [6]...[9].

The object of the present work is to show in which measure the molecular average weight and its distribution influence the thermal stability of PVC.

2. Experimental

2.1. Analysed Samples

One did study eight samples of PVC obtained by polymerization suspension, noted : 24-L, 49-L, 58-L, 74-L, 83-L, 86-L (synthesized in laboratory) and 323-S, 1 115-S (synthesized in industrial products).

---

*) A previous paper is published in [1].

2.2. Characterization of the Nonfractionated Samples and of the Fractions

The fractionation of PVC samples has been realised by succesive precipitation and gel permeation chromatography.

a) *Fractionation by succesive precipitation.* The samples have been fractionated in the system solvent/nonsolvent (S/NS) ciclohexanone/ethylene glycol (CH/EG) at 120°C.

b) *Gel permeation chromatography.* One used an Waters apparatus model—200, CH solvent, reagent p. a., the working temperature being 50°C [10].

Gel-chromatogrammes are represented in Fig. 1.

The characteristics of the analysed samples are presented in Table 1.

Table 1

Characteristics of Fractionated and Nonfractionated Samples

Sample	M_n *)	M_w **)	Variation range of M_n for the fractionated samples***)
24-L	55 000	122 000	13 000...57 000
323-S	39 000	254 000	9 000...62 000
49-L	34 000	104 000	10 000...64 000
58-L	15 300	47 000	18 000...72 000
74-L	23 000	224 000	13 000...69 000
83-L	18 000	39 000	17 000...54 000
86-L	19 000	78 000	14 000...56 000
1 115-S	50 000	141 000	12 000...84 000

*) Osmometric determinated.
**) Determinated by gel permeation chromatography.
***) Represents the number average values of the molecular weight of the first and the last fraction separated by succesive precipitation.

c) *Molecular weight.* The number average of the molecular weight of the fractions has been determinated in CH at 25°C, using a Pinner-Stabin osmometer [11].

d) *Differential thermal analysis.* It has been effectuated with an apparatus PAULIK, M.O.M., Budapest. The thermal stability of PVC suspension has been followed on raw samples, as well as on purified ones. The PVC samples purification has been realised as follows: 25 g of raw PVC have been extracted in a Soxhlet apparatus during 8 hours, successively, by bidistilated water, petroleum ether and absolute methylic alcohol. Between the different steps of extraction the PVC samples have been dried at constant weight during 6...8 hours in vacuum and after the last extraction during 12 hours at 55...60°C [12].

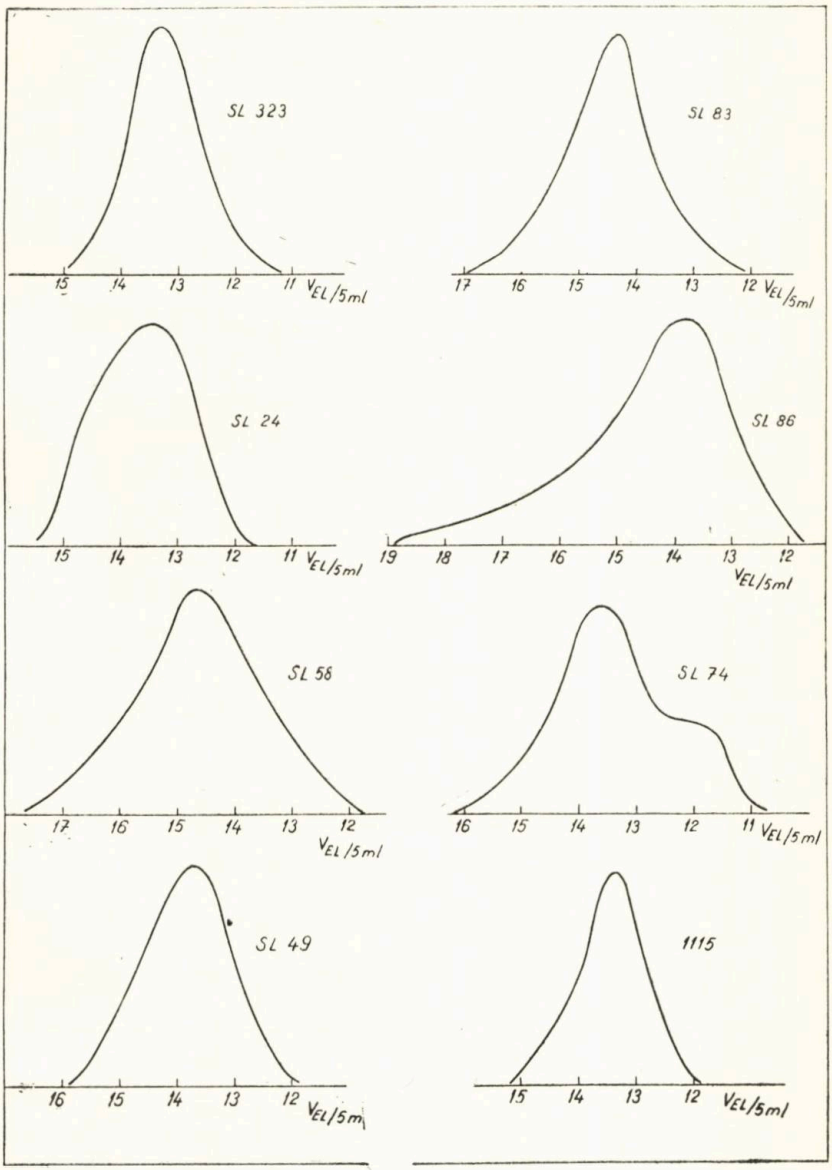


Fig. 1. — Gel-chromatogrammes of the nonfractionated samples,

The drying time has been verified for every drying phase also by registering a thermogramme in standard conditions with the object of establishing the absence of solvent in the polymer sample.

The thermal stability of PVC samples has been followed thermogravimetrically, after a standard method [13].

The results obtained regarding the thermal stability of the nonfractionated samples (raw and purified) and of the fractions are presented in Tables 2 and 3.

Table 2

Relative Activation Energy of the Thermodistruction (Kcal/mol) *for the Mentioned Standard Conditions*

Type of PVC	Raw sample	Purified sample
24-L	43	37
323-S	43	41
49-L	43	45
58-L	41	45
74-L	43	36
83-L	45	49
86-L	39	41
1 115-S	41	43

Table 3

Apparent Activation Energy (Kcal/mol)

Number of fractions	24-L	323-S	49-L	58-L	74-L	83-L	86-L	1 115-S
1	45	39	33	36	45	47	49	51
2	36	34	43	49	51	45	36	51
3	45	43	47	47	52,5	42,5	52	61
4	45	—	41	37	50	32	45	49
5	28	37	41	43	42	35	37	62
6	34	36	38	39	39	33,5	36	41
7	36	34	37	30	35	33	41	41
8	34	39	33	—	43	—	—	—

3. Results and Discussions

Studying the data from Fig. 1 and Tables 1 and 2, one can try to establish a linkage between the average molecular weight of the samples, the form of the distribution curve of the molecular weight and the thermal stability of the nonfractionated samples and of the fractions.

From Table 1 results that the nonfractionated samples present a number average of the molecular weight comprised between 15 000 and 50 000, while the average of the weight is varying between 39 000 and 254 000.

Comparing these data with the activation energy values presented in Table 2, one can observe that the molecular weight of infractionated samples does not influence the activation energy value. Table 2 shows, also, that the purification of the samples has not a significant influence upon the activation energy value. The difference between the activation energy of the neighbouring fractions observed in the Table 3, is due to the difference of the structure (the configuration of the structural units, the presence of the branchings, crystallinity, previous treatments) [14].

Regarding the diagrams presented in Fig. 1, one sees that the analysed samples present differential distribution curves which differ by their form, as well as, by the peak position. This fact allows to affirm that the molecular weight distribution has no influence upon the activation energy value.

Examined on the whole, the experimental data regarding the characteristics of molecular weight distribution curves presented in this paper allow to affirm that these have no influence upon the thermal stability of the polymer.

However, it has to be noted that in some cases the purified samples present an activation energy inferior to that of the raw ones, fact which could show that the ingredients used during the synthesis process and removed at the extraction would be able to accomplish in some measure also the role of thermal stabilizer.

Received, October 18, 1971

Institute of Macromolecular Chemistry,
„P. Poni",
Academy of the Socialist Republic
Romania, Jassy

REFERENCES

1. Feldman D., Ugleа C. V., Nuţă V., Popa M., Chem. and Ind., Part. I, (in press).
2. Ott E., Ind. Eng. Chem., **37**, 1641 (1940).
3. Scherer P. G., Rouse B. P., Rayon and Synthetic Textiles, **30**, 42 (1949).
4. Scherer P. G., Rouse B. P., Rayon and Synthetic Textiles, **30**, 47 (1949).
5. Dreisch N., Soep I., Text. Res. J., **23**, 513 (1953).
6. Ulinska A., Kaminska A., Rocz. Chem., **34**, 637 (1960).
7. Kaminska A., Polimery, **9**, 98 (1964).
8. Ulinska A., Kaminska A., Polimery, **8**, 336 (1963).

9. Kaminska A., Polimery, IX, *2*, 48 (1964).
10. Moore J. C., J. Polymer Sci., A 2, 835 (1964).
11. Pinner, S. H., Stabin J. V., J. Polymer Sci., 9, 575 (1952).
12. Benevise J. P., Ph. D. Thesis, Lyon, 1960.
13. Schneider I. A., Makromol. Chem., 125, 201 (1969).
14. Guyot A., Bert M., Pham Quang Tho, J. Appl. Polymer Sci., 12, 639 (1968).

CARACTERIZAREA POLICLORURII DE VINIL

II. Corelaţii dintre stabilitatea termică şi distribuţia masei moleculare

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele obţinute la fracţionarea policlorurii de vinil şi se corelează acestea cu stabilitatea termică a probelor nefracţionate şi a fracţiunilor. Datele arată că distribuţia masei moleculare nu influenţează stabilitatea termică a polimerului. Compararea valorilor energiei de activare, pentru probele iniţiale şi purificate, confirmă faptuca unele adaosuri folosite în procesul de sinteză pot îndeplini şi rolul de stabilizator termic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secția II
CHIMIE

C.Z. 677.474; 621.38

MODIFICĂRI STRUCTURALE ALE FIBREI POLIACRILONITRILICE OBSERVATE PE CALE ROENTGENOGRAFICĂ ÎN URMA TRATAMENTELOR HIDROTERMICE LA TEMPERATURA DE 100°C

DE

DINU MARIN și MIȘILIM GRINDEA

1. Introducere

Prin determinări de rezonanță magnetică nucleară s-a pus în evidență, în structura poliacrilonitrilului, prezența de unități cu configurație izotactică și sindiotactică [1]...[4].

R. S t é f a n i și colaboratorii [5] au observat la diagramele Röntgen ale fibrelor poliacrilonitrilice etirate și fierte la 120°C o pată ecuatorială care apare la 3,35 Å, pe care o atribuie unei a doua faze cristaline. Admițînd că această fază densă este constituită în parte din segmente izotactice liniare, aranjamentul compact al acestor motive ar corespunde unei rețele de dimensiuni 4,74 Å și de densitate teoretică 1,54. O proporție de aproape 20% a acestei structuri ține seama, în același timp, de intensitatea relativă a razei la 3,35 Å (raza 110) și de densitatea experimentală a polimerului.

Diagrama fibrelor nefierte prezintă în locul razei la 3,35 Å un halo orientat care se găsește între 3,0 și 3,5 Å, caracteristic unei structuri cristaline imperfecte.

În aceste ipoteze tratamentul de fierbere al fibrelor corespunde unei „cristalizări" a segmentelor de lanț izotactic.

Se poate constata deopotrivă această transformare și la fibrele neetirate, în timp ce la praful de poliacrilonitril acest aspect nu se observă.

Autorii mai sus citați au ajuns la concluzia că dezordinea segmentelor izotactice se produce în cursul formării firului și nu în cursul polimerizării.

Această diferență de comportare a firelor și prafului de poliacrilonitril se manifestă prin evoluția diagramelor de raze X, se traduce deopotrivă prin diferențe de evoluție a densității, în vecinătatea punctului de transformare ; densitatea firelor crește cu aproape 1% în timp ce aceea a prafului de polimer poliacrilonitril nu se modifică subit.

C. R. B o h n, I. R. S c h o e f g e n și W. D. S t a t t o n [6] afirmă că este posibil ca în polimerii normali de poliacrilonitril să se obțină variații mari în cristalinitate, de la porțiuni amorfe la cristalinități, la variații de răcire sau la tratamente termice.

2. Partea experimentală

Determinările s-au efectuat pe o fibră din copolimer acrilonitril α-metilstiren — acetat de vinil. Fibra, înainte de a fi supusă tratamentelor hidrotermice, a fost spălată cu o soluție de 2 g produs neionic și 1,5 g fosfat trisodic la 1 l apă distilată, la temperatura de 45°C, timp de 30 min, cu un raport de flotă de 1 : 40. Fibra a fost uscată apoi sub vid la temperatura de 40°C. Fibra spălată și uscată s-a considerat fibra inițială, care apoi a fost supusă tratamentelor hidrotermice.

Difracția razelor X a fost determinată la un aparat Röntgen Kristaloflex — Siemens, explorarea spectrului de difracție efectuîndu-se continuu cu un contor Geiger-Müller.

Fascicolul de radiații provenit de la tubul cu anod de cupru a fost filtrat printr-o foiță de nichel. Impulsurile obținute au fost amplificate, integrate și înregistrate la un compensograf.

Spectrul de difracție a fost înregistrat prin explorări periferice pentru calculul indicelui de orientare și explorări radical-ecuatoriale pentru restul parametrilor cristalini.

Cu scopul de a anula influența exercitată de orientarea zonelor cristaline din fibră asupra determinării indicelui de cristalinitate, la evaluarea acestuia proba a fost rotită într-un plan situat perpendicular pe fascicolul de radiații, concomitent cu deplasarea contorului, astfel încît în timpul unei rotații complete a probei, goniometrul se rotea cu 1 grad.

Diagramele înregistrate au fost planimetrate iar calculul parametrilor de structură s-a efectuat după ecuațiile stabilite de Hermans și Brill. Reproductibilitatea rezultatelor a fost verificată pentru condițiile de lucru stabilite iar datele obținute, prelucrate statistic, au evidențiat o eroare relativă de 1,74%.

S-au efectuat determinări pe fibra inițială și fibre fierte (în condițiile vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranți cationici) în apă distilată la pH = 4,5, în prezența acidului acetic 3% dar fără colorant.

3. Interpretarea rezultatelor

Rezultatele obținute sînt înregistrate în tabelul 1 și fig. 1...5, indicele de cristalinitate reprezentînd o măsură a proporției de zone cristaline conținute în fibra ordonată spațial.

După cum se observă din tabelul 1, odată cu creșterea duratei de tratament hidrotermic crește conținutul în zone cristaline. Această creștere a conținutului cristalin se petrece pe seama scăderii conținutului amorf pentru primele trei probe și a scăderii conținutului mezomorf pentru ultimele două probe. Se poate presupune că pentru un timp de tratare sub 30 min o parte din zonele amorfe din fibră se transformă în zone mezomorfe labile, din care o mică parte (1...2%) trec la rîndul lor în zone cristaline.

Tabelul 1

Parametrii structurali ai fibrei poliacrilonitrilice tratate

Nr. crt.	Timp de tratare	Indice de cristalinitate %	Indice de ordine %	Mezomorfism %	Amorfism %	Ordinea laterală %	Indice de orientare grade
1	proba inițială	28	50,8	22,5	49,5	78	22,5
2	15	32	56	24	44	76	26,25
3	30	33	58,5	26	41	76	27,75
4	60	34,5	58	23,5	42	77,7	26
5	90	27,1	62,7	15,6	47,3	78,7	25

Pentru un timp de tratare care depășește 30 min se observă o scădere considerabilă a conținutului în zone mezomorfe, din care o parte se transformă în zone cristaline, iar cealaltă parte în zone amorfe. Conținutul cristalin crește în acest caz cu circa 3% iar cel amorf cu circa 5%.

Această observație conduce la concluzia că prezența umidității și temperaturii oferă posibilitatea trecerii zonelor amorfe și mezomorfe în zone cristaline, fapt care s-a arătat mai sus.

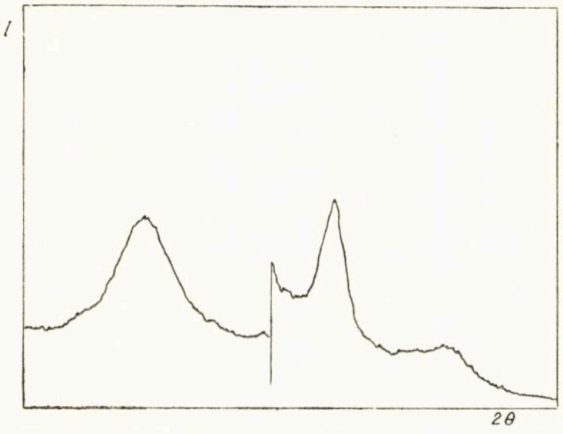


Fig. 1. — Diagrama fibrei inițiale.

Indicele de ordine pune în evidență conținutul de material ordonat din fibră. Cu cît ordonarea este mai avansată agregatele au o mai bună periodicitate a repartiției în spațiu. În cazul de față indicele de ordine ma-

Fig. 2. — Diagrama fibrei tratate 15 min.

Fig. 3. — Diagrama fibrei tratate 30 min.

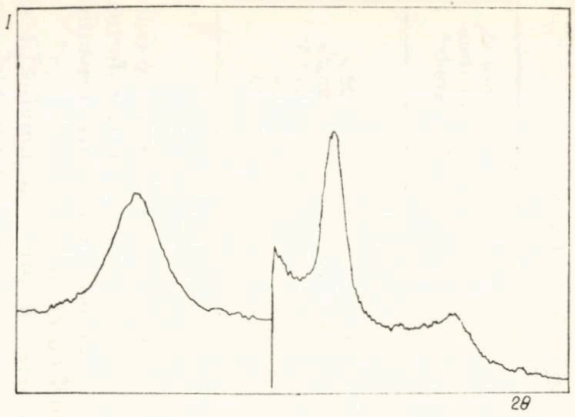


Fig. 4. — Diagrama fibrei tratate 60 min.

Fig. 5. — Diagrama fibrei tratate 90 min.

nifestă o tendință ușoară de creștere, mai pronunțată fiind între probele 1 și 2. Această tendință urmărește în mod logic evoluția indicelui de cristalinitate, fapt care indică influența favorabilă exercitată de temperatură, umiditate și durata de tratament, asupra ordonării macromoleculelor. Temperatura și umiditatea avînd un rol plastifiant permit macromoleculelor să se aranjeze după o formă în spirală.

Indicele de orientare reprezintă valoarea medie a abaterii cristalitelor prezente în zonele cristaline ale fibrei în raport cu axa longitudinală a acesteia. O valoare redusă a acestui unghi caracterizează deci o bună ordonare în direcția axei fibre.

Se observă că prin tratamente hidrotermice crește valoarea indicelui de orientare de la 22,5° (fibra inițială) la 25° (fibra tratată 90 min). Creșterea se datorește, probabil, difuziei interioare a apei între macromolecule sau pachetele de macromolecule pe care le orientează față de axa fibrei. Interesant este faptul că după o fierbere a cărei durată este cuprinsă între 15 și 90 min indicele de orientare prezintă o creștere nesemnificativă, ceea ce înseamnă că numai în primele minute după atingerea temperaturii de fierbere și pătrunderea moleculelor de apă între macromolecule au loc modificări în ceea ce privește orientarea macromoleculelor.

Ordinea laterală furnizează indicații asupra legăturilor transversale de natura punților de hidrogen, care se formează între lanțurile macromoleculelor din fibră.

Se poate observa din tabel și din figuri că tratamentele hidrotermice nu exercită o influență deosebită asupra legăturilor transversale dintre macromolecule. După un tratament de 30 min se constată o foarte mică scădere a procentului de legături transversale, probabil datorită pătrunderii moleculelor de apă între macromolecule, care au un rol de plastifiant, ca apoi, în final, să revină la valoarea inițială. Legăturile formate anterior sînt astfel distruse și se vor putea forma altele, dispuse în alte zone ale catenei.

Pentru a pune în evidență eventualele modificări de ordine laterală ale fibrei în funcție de aceste tratamente, s-ar impune supunerea la analiză a probei chiar în timpul procesului de tratare propriu-zis și nu după uscare, însă acest lucru nu ne-a fost posibil.

3. Concluzii

Din cele de mai sus rezultă că în urma tratamentului de fierbere, cu păstrarea condițiilor de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice, are loc o creștere a cristalinității fibrelor pe seama zonelor amorfe sau mezomorfe. De asemenea se produce o îmbunătățire a ordonării macromoleculelor și o ușoară dezorientare a zonelor cristaline, în raport cu axa fibrei, aspect observabil prin creșterea valorii indicelui de orientare, datorită efectului temperaturii și umidității.

Modificările structurale care au loc în timpul tratamentelor hidrotermice ale fibrei au fost observate şi prin determinări de rezonanţă magnetică nucleară [7].

Primită la 2 februarie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Svegliado G. a. o., J. of Polymer Sci., p. A-1, **5**, 2875—2881 (1967).
2. Yamadera R., Murano M., Polymer Letters, **3**, 821—824 (1965).
3. Matsuzoli K. a. o., Polymer Letters, **4**, 93—96 (1966).
4. Murano M., Die Makromolekulare Chemie, **112**, 281—285 (1968).
5. Stéfani R. et coll., C. r., Ac. Sci., Paris, **251**, 2174—2176 (1960).
6. Bohn C. R. a.o., J. of Polymer Sci., **55**, 531—549 (1961).
7. Grindea M., Dinu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. II, XVIII (XXII), *1—2*, 115—120 (1972).

STRUKTURÄNDERUNGEN DER POLYAKRYLFASERN, DIE NACH HYDROTHERMISCHEN BEHANDLUNGEN BEI 100°C ROENTGENOGRAPHISCH BEMERKT WURDEN

(Zusammenfassung)

Die Faser aus Polyakrylcopolymer wurde einigen hydrothermischen Behandlungen bei 100°C unterworfen. Die Faser wurde zuerst bei 45°C gewaschen und bei einer Temperatur von 40°C in Vakuum getrocknet.

Bei dieser Faser wurde die Roentgenbeugung auf einem Roentgenapparat Kristalloflex — Siemens durchgeführt.

Danach wurde die gewaschene und getrocknete Faser hydrothermischen Behandlungen bei einer Temperatur von 100°C unterworfen und dann nochmals bei 40°C unter Vakuum getrocknet.

Die Diagramme der behandelten und der unbehandelten Faser wurden verglichen und Änderungen der Faserstruktur nach der hydrothermischen Behandlung bei 100°C, festgestellt.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVIII (XXII), fasc. 3—4, 1972
Secţia II
CHIMIE

RECENZII

BOOK REVIEWS РЕЦЕНЗИИ

ECKERT E. R. G., DRAKE Jr. R. M., *Analysis of Heat and Mass Transfer*. Mc. Graw-Hill, N. Y., 1972, XXV + 806 pp., 378 fig.,

În ansamblu cartea reprezintă un tratat *avansat* şi *modern* de transmitere a căldurii. Ea conţine cele trei părţi uzuale, corespunzătoare celor trei mecanisme de transmitere a căldurii — *conducţie*, *convecţie* şi *radiaţie* — şi un capitol consacrat *transferului de masă*. Cartea se încheie cu două anexe, anexa A referitoare la *dimensiuni* şi *unităţi* şi anexa B care cuprinde tabele cu proprietăţile termofizice ale materialelor uzuale în tehnica modernă.

Prima parte, *Conducţia*, este elaborată de prof. R. D r a k e şi ocupă 242 de pagini. Ea reprezintă un veritabil tratat asupra conducţiei termice scris din punctul de vedere care interesează pe ingineri, dar care furnizează totodată elementele necesare pentru înţelegerea conducţiei fenomenologice pe baza teoriilor moderne asupra corpului solid şi a teoriei cinetice. Autorul împarte materialul scris în cinci grupe : 1° *teoria conducţiei şi ecuaţiile conducţiei termice*, 2° *conductivitatea termică şi măsurarea ei*, 3° *conducţia căldurii în regim staţionar*, 4° *conducţia căldurii în regim nestaţionar* şi 5° *conducţia căldurii în cazul frontierelor mobile*.

Elementele noi în tratarea conducţiei, în raport cu multe alte lucrări similare precum şi cu ediţiile anterioare ale cărţii în discuţie (ediţii care au avut alte denumiri — ca de ex. *Heat and Mass Transfer*) sînt următoarele :

a) Folosirea ecuaţiei conducţiei în coordonate cilindrice în forma variaţională şi în forma hiperbolică.

b) Discutarea naturii conducţiei termice în lumina rezultatelor fizicii moderne.

c) Discutarea variaţiei conductivităţii termice cu temperatura şi presiunea.

d) Lărgirea considerabilă a cazurilor particulare tratate în cadrul conducţiei staţionare şi conducţiei nestaţionare.

e) Folosirea metodelor numerice de calcul pentru studiul regimului staţionar şi nestaţionar.

f) Folosirea metodelor *aproximative* în cazul regimului nestaţionar. Cu deosebire în această problemă D r a k e utilizează excelent rezultatele cercetărilor din ultimul deceniu. Metodele în discuţie au o valoare deosebită în special în cazurile în care proprietăţile termofizice variază sensibil cu temperatura sau cînd condiţiile pe contur includ un flux de căldură radiantă — cazuri caracteristice multor domenii de avangardă ale tehnicii moderne, inclusiv tehnica rachetelor spaţiale.

g) Dezvoltarea apreciabilă a cazuisticii şi metodelor de tratare a conducţiei căldurii cu frontiere mobile.

În ansamblu, conducţia este tratată clar, multilateral şi modern, atît în ce priveşte fondul problematicii cît şi în ce priveşte metodele matematice (inclusiv cele specifice pentru maşinile de calcul).

Partea a doua a cărţii, *transmiterea căldurii prin convecţie*, este scrisă în întregime de E c k e r t şi ocupă 322 pagini. După ce se stabilesc ecuaţiile de conservare (ecuaţia continuităţii impulsului şi energiei) şi forma lor pentru stratul limită, se dezvoltă analitic studiul *convecţiei forţate în curgere laminară* sub toate aspectele moderne, inclusiv analiza pe calculator. Ecuaţiile de conservare apar astfel nu ca un element decorativ ci ca un instrument eficient. Calculatoarele cifrice moderne, subliniază autorul, permit integrarea ecuaţiilor stratului limită laminar pentru orice problemă particulară. Stabilirea relaţiilor de calcul pentru cazul convecţiei forţate în regim laminar este astfel întemeiată pe baze fizice certe, ceea ce modifică vechea imagine a modului de atac şi rezolvare a acestei probleme.

În ce priveşte *convecţia forţată în regim turbulent* autorul face o excelentă sinteză a eforturilor teoretice întreprinse pînă astăzi în această dificilă problemă, prezintă rezultatele obţinute în diferite variante şi evaluează valabilitatea diferitelor modele elaborate. Acest capitol nu este tratat în maniera unui manual de referinţă din care se pot prelua formule de calcul, ci dominat de spirit formativ pentru înţelegerea mişcării gîndirii îndreptate spre dificila problemă a transmiterii căldurii în regim turbulent.

Convecţia forţată este studiată apoi cu ajutorul analizei dimensionale, cu referire specială la cazul fasciculelor de ţevi în curenţi de fluid şi la cazul umpluturilor din reactori.

Cap. 10 analizează problema atît de actuală a schimbului convectiv de căldură în cazul vitezelor mari iar cap. 11 tratează o serie de probleme de mare importanţă în tehnica modernă cum ar fi răcirea prin transpiraţie şi prin film şi schimbul de căldură în gaze rarefiate. De remarcat prezenţa continuă a cercetărilor proprii în capitolele 10, 11.

Cap. 12 tratează, plecînd de la bazele fizice (ecuaţii de conservare), *convecţia liberă* avînd ca element deosebit cazul convecţiei mixte libere şi forţate. Şi aici domină rezultatele propriilor cercetări.

În cap. 13 se tratează relativ sumar condensarea (dar tot plecîndu-se de la ecuaţiile diferenţiale) şi în mod mult mai amănunţit evaporarea şi fierberea, în legătură cu care este reţinută literatura pînă în anul 1970. Deşi condensat, cap. 13 oferă atît baza teoretică pentru înţelegerea fenomenelor respective cît şi cazuistica de calcul.

Partea a treia, consacrată radiaţiei termice, reprezintă în acelaşi timp şi domeniul în care E c k e r t a adus în transmiterea căldurii cea mai importantă contribuţie personală. De aici decurge probabil şi deosebita claritate cu care sînt tratate problemele de radiaţie. După prezentarea legilor fizice fundamentale, autorul analizează separat, în detaliu, cazul radiaţiei mediilor puternic absorbante şi merge pînă la rezolvarea ecuaţiei integrale a schimbului de căldură radiant prin metoda propusă în 1960 de S p a r r o w. Se introduc, de asemenea, folosirea metodei Monte Carlo, deosebit de eficientă în special în probleme complexe de radiaţie ce apar în domeniul reactorilor nucleari. Similar, parcurgînd tot drumul de la legile fundamentale ale radiaţiei pînă la obţinerea relaţiilor de calcul, este tratat şi cazul radiaţiei slab absorbante, respectiv a gazelor şi a flăcărilor.

Unul din aspectele originale ale acestei cărţi îl constituie prezenţa unei părţi referitoare la transferul de masă, analog în multe privinţe transferului de căldură şi pe care E c k e r t îl prezintă sintetic în maniera în care este studiat şi transferul de căldură. Trebuie făcută însă precizarea că studiul se limitează la transferul de masă la interfeţe. Această parte este foarte utilă pentru inginerii chimişti şi relativ uşor de înţeles *după* studierea transferului de căldură convectiv.

În concluzie, se poate aprecia lucrarea recenzată ca un manual fundamental care oferă o bază teoretică solidă şi o imagine clară a cunoştinţelor actuale în domeniul transferului de căldură ; ea ar putea contribui esenţial la schimbarea opticii răspîndite că această disciplină se reduce la stabilirea unor ecuaţii criteriale plecînd de la teoremele similitudinii. Rigoarea şi spiritul ştiinţific cu care sînt tratate problemele constituie şi ele un atribut formator deosebit al acestui excelent tratat.

Trebuie de subliniat încă o dată că nu e vorba de o carte elementară ci de un tratat de nivel înalt, folosibil de cadre didactice şi de unii studenţi, de ingineri chimişti, mecanici şi energeticieni care lucrează în cercetare şi proiectare, de fizicieni şi matematicieni şi de toţi cei care, indiferent de specialitatea lor, sînt obligaţi să abordeze probleme complexe de transmitere a căldurii.

I. Curievici

PRITCHARD J. G., *Poly (vinylalcohol)*. Macdonald § Co. Publ., Ltd., London, 1970, 139 pp.

Este vorba de cel de-al patrulea volum din seria de monografii privind polimerii. înalţi sintetici, editate sub îngrijirea prof. H. M o r a v e t z (al treilea volum al seriei a fost recenzat în revista *Materiale plastice*, 7, 334 (1970).

Lucrarea conţine şase capitole dintre care primul constituie o scurtă introducere referitoare la sinteza şi proprietăţile generale ale polialcoolului vinilic.

Problemele de microstructură sînt grupate în cel de-al doilea capitol, în care se insistă asupra fracţionării polimerului, metodelor de determinare a maselor moleculare, aplicarea metodelor de R.M.N. pentru stabilirea tacticităţii, grupelor funcţionale caracteristice (cele glicolice, grupele carbonil simple şi conjugate etc.), datelor furnizate de spectrografia în domeniul IR.

În capitolul 3 se discută proprietăţile polimerului în stare solidă ca de exemplu : cristalinitatea şi corelaţia ei cu greutatea specifică, cristalii singulari, proprietăţile termice (temperatura de fuziune şi cea de tranziţie vitroasă), modulul de elasticitate, proprietăţile dielectrice etc.

Proprietăţile polialcoolului vinilic asociat cu apa constituie obiectul celui de al patrulea capitol, insistîndu-se cu precădere asupra influenţei cantităţilor mici de apă (sorpţia apei, permeabilitatea polimerului faţă de apă etc.), dizolvării în apă, difuziei polimerului în mediu apos, proprietăţilor soluţiilor apoase de săruri, gelurilor apoase reticulate pe bază de polialcool vinilic şi complexului polialcool vinilic — iod.

Proprietăţile chimice ale polimerului sînt descrise în capitolul 5 ; aici se insistă asupra deshidratării sale la cald, oxidării sub acţiunea agenţilor chimici, asupra efectelor radiaţiilor, asupra căilor de obţinere a esterilor, eterilor şi acetalilor.

Ultimul capitol este dedicat diferitelor utilizări ale polialcoolului vinilic şi anume cele din domeniul fibrelor, filmelor, membranelor, materialelor poroase (bureţi), obţinerii de adezivi, folosirii drept coloid de protecţie şi în medicină.

Volumul recenzat, realizat în baza a 426 referinţe bibliografice, reuşeşte să abordeze în condiţii bune, într-un spaţiu relativ redus (139 pagini), problemele actuale de bază legate de sinteza şi mai ales proprietăţile şi utilizările polialcoolului vinilic ; sînt de asemenea de remarcat condiţiile grafice deosebite.

Lucrarea se adresează atît cercetătorilor cît şi specialiştilor din producţie.

D. Feldman

FRISCH K. C. (red.), *Cyclic Monomers*. J. Wiley § Sons, Ltd., New-York, 1972, 782 pp.

Monografia *Monomerii ciclici* constituie cel de-al 26-lea volum din seria de lucrări referitoare la chimia, fizica şi tehnologia compuşilor macromoleculari, serie editată de cunoscuţii oameni de ştiinţă, H. M a r k, C. S. M a r v e l şi H. W. M e l v i l l e.

În ultimii 30 de ani se utilizează un număr din ce în ce mai mare de monomeri ciclici capabili ca printr-o polimerizare prin deschidere de ciclu să conducă la sinteza de polimeri cu proprietăţi interesante. Astfel de monomeri constituie de asemenea intermediari preţioşi pentru realizarea unor compuşi organici cu structură complexă.

Pînă în prezent literatura de specialitate a furnizat doar puţine date despre astfel de monomeri şi cartea recenzată are meritul de a fi prima care conţine o descriere sistematică a procedeelor de sinteză, a proprietăţilor şi reacţiilor acestei importante grupe de compuşi.

Scrisă de 12 cunoscuţi specialişti ai domeniului, cartea este împărţită în şapte capitole, fiecare fiind destinat altei grupe de monomeri ciclici, după cum urmează :

Capitolul 1 — Eteri ciclici (C. P r u c k m a y r),
Capitolul 2 — Lactone (J. L. B r a s h şi D. J. L y m a n),
Capitolul 3 — Lactame (F. M i l l i c h şi K. V. S e s h a d r i),
Capitolul 4 — Alchileni-mine (G. E. H a m),
Capitolul 5 — Sulfuri ciclice (F. L a u t e n s c h l a e g e r şi R. T. W o o d h a m s),

Capitolul 6 — Ciclosiloxani şi silazani (O. K. Johanson şi Chi-Long-Lee),
Capitolul 7 — Carboanhidride (C. H. Bamford şi H. Block).

Alături de descrierea procedeelor de sinteză a acestor monomeri la scară de laborator şi industrială, în fiecare grupă se discută reacţiile specifice, aplicaţiile, metodele de analiză şi proprietăţile fizice ce includ masa moleculară, densitatea, temperatura de fierbere şi congelare, indicele de refracţie, viscozitatea, căldura de formare şi cea de evaporare.

Lucrarea este realizată în baza a peste 2 000 referinţe bibliografice şi conţine numeroase tabele şi scheme care permit o informare rapidă asupra celor mai importante date.

Cartea se adresează chimiştilor şi inginerilor din domeniul cercetării, fabricării şi marketingului monomerilor ciclici şi polimerilor corespunzători.

D. Feldman

Nr. coli tipar 10,50

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași, Str. Vasile Alecsandri nr. 12, sub cd. 354, Republica Socialistă România